

N° d'ordre : 160

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Bernard GUERIN

Licencié ès-Sciences

Application des ordinateurs à l'analyse des spectres électroniques des molécules diatomiques et au calcul des constantes moléculaires

Soutenue le 28 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN Président

A. LAFORGUE
J. d'INCAN } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillon, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

EN PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Bernard GUERIN

Licencié ès-Sciences

Application des ordinateurs à l'analyse des spectres électroniques des molécules diatomiques et au calcul des constantes moléculaires

Soutenue le 28 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN

Président

A. LAFORGUE

J. d'INCAN

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie

MM. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques

MM. d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSMER	Psychophysiologie

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur Janin, qui m'a accueilli dans son Laboratoire de Spectroscopie et a bien voulu accepter de présider mon jury.

A Monsieur le Professeur d'Incan, qui a suivi l'évolution de mon travail et m'a permis de le poursuivre par ses nombreux conseils et encouragements, j'exprime ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur Laforgue, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie de mon jury, trouve ici l'expression de ma vive gratitude.

Je remercie également Monsieur Reynier, du centre de calcul de la Faculté des Sciences de Lyon, pour les facilités qu'il m'a accordées lors de l'expérimentation des programmes établis.

Je tiens à remercier, enfin, mes camarades de laboratoire, Goure et Perdigon, pour les intéressantes discussions que nous avons eues tout au long de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0045

I N T R O D U C T I O N

L'analyse des spectres des molécules diatomiques et le calcul des constantes moléculaires à partir des données expérimentales s'effectue actuellement par des méthodes classiques, à l'aide de calculatrices manuelles..

Ces problèmes ont été rarement traités de façon systématique, en tenant compte des possibilités nouvelles offertes par les ordinateurs électroniques. La complexité croissante des systèmes étudiés justifiait l'élaboration de méthodes adaptées à ces moyens nouveaux.

L'acquisition d'un ordinateur par le Centre de Calcul de l'Université de Lyon nous a permis de rechercher des solutions originales aux problèmes de la Spectroscopie, en dégagant le point de vue purement mathématique, réservant ainsi la seule interprétation physique à l'expérimentateur.

L'analyse d'un spectre nous conduit, dans ce travail, à deux étapes de calcul distinctes. Nous montrerons dans une première phase de calcul comment on peut déterminer automatiquement toutes les branches présentes dans un système, réservant à la seconde l'interprétation et le calcul des constantes moléculaires par des procédés nouveaux adaptés à l'emploi des calculateurs électroniques.

P R E M I E R E P A R T I E

ANALYSE DES STRUCTURES DE ROTATION DES SPECTRES ELECTRONIQUES
DES MOLECULES DIATOMIQUES

CHAPITRE I : THEORIE DE LA METHODE UTILISEE

A - PRINCIPE GENERAL

1°) Rappels sur les structures de rotation des bandes électroniques

On sait qu'un spectre de rotation est caractérisé par des raies spectrales ν , exprimées en cm^{-1} , définies par :

$$\nu = \nu_0 + F'_V(J') - F''_V(J'') \quad (1)$$

où F' et F'' représentent respectivement les termes de rotation des états supérieur et inférieur, et ν_0 l'origine de la bande [1].

Si l'on tient compte des règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$, on obtient trois séries de raies spectrales, ou branches, dont les nombres d'ondes sont donnés par les relations :

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + F'_V(J+1) - F''_V(J) = R(J) & - & \text{ Branche R} & - \\ \nu &= \nu_0 + F'_V(J) - F''_V(J) = Q(J) & - & \text{ Branche Q} & - \\ \nu &= \nu_0 + F'_V(J-1) - F''_V(J) = P(J) & - & \text{ Branche P} & - \end{aligned}$$

J représentant les nombres quantiques de rotation de l'état inférieur, soit $J = J''$.

Pour un nombre quantique de vibration ν , le terme $F'_V(J)$ est représenté par :

$$F'_V(J) = B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + \dots \quad [2]$$

Dans toute l'étude effectuée ultérieurement, nous négligerons les termes D_V , supposant ainsi que le spectre est bien représenté par :

$$F'_V(J) = B_V J(J+1)$$

Cette approximation est justifiée dans la plupart des cas, l'influence du terme D étant le plus souvent très inférieure à la précision des mesures. Cette approximation conduit aux représentations :

$$R(J) = \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$P(J) = \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

que l'on peut condenser en une seule formule :

$$\nu(m) = a + bm + cm^2 \quad (2)$$

avec les significations suivantes :

	Branche R	Branche Q	Branche P
m	J + 1	J	- J
a	ν_0	ν_0	ν_0
b	$B' + B''$	$B' - B''$	$B' + B''$
c	$B' - B''$	$B' - B''$	$B' - B''$

Nous nous proposons de déterminer toutes les bandes présentes dans un spectre électronique de rotation, en précisant notamment toutes les branches R, P et Q, en établissant une méthode générale déduite uniquement de la formule (2).

2°) Notations utilisées

a) Définitions

Nous conviendrons de noter les écarts premiers et seconds, relatifs à une raie $\nu(m)$, respectivement par $\Delta\nu(m)$ et $\Delta^2\nu(m)$, où :

$$\Delta\nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m)$$

$$\Delta^2\nu(m) = \Delta\nu(m+1) - \Delta\nu(m) = \nu(m+2) - 2\nu(m+1) + \nu(m)$$

Ces notations sont conformes aux symboles d'"Opérateurs de différences progressives ou ascendantes Δ " et d'"Opérateurs d'itérations Δ^2 " couramment utilisés en calcul numérique [3].

Ces symboles nous seront particulièrement utiles dans la deuxième partie lorsque nous transformerons l'équation (2) en fonction des différences premières et secondes, pour calculer les nombres quantiques J.

b) Application aux nombres d'ondes $v(m)$

- Pour les branches P(m) et R(m), les écarts premiers et seconds sont tels que :

$$\begin{aligned}\Delta v(m) &= b + c + 2cm \\ \Delta^2 v(m) &= 2c = 2(B' - B'') = \text{constante}\end{aligned}$$

- Pour une branche Q(m) :

$$\begin{aligned}\Delta v(m) &= 2c(m+1) \\ \Delta^2 v(m) &= 2c = 2(B' - B'') = \text{constante}\end{aligned}$$

Nous notons ici que l'écart second est constant et égal à $2(B' - B'')$, quelle que soit la nature de la branche.

Expérimentalement, c'est bien ce que l'on constate le plus souvent : l'observation d'écarts seconds constants justifie l'approximation effectuée précédemment en négligeant les termes D.

On conçoit dès lors la possibilité de construire des branches à partir du simple critère $\Delta^2 v(m) = \text{constante}$, aux erreurs expérimentales près.

3°) Principe de recherche d'une branche

Pour construire une branche R, P ou Q, il suffit de disposer de trois raies initiales constituant l'amorce de la branche. Nous verrons ultérieurement comment déterminer ces trois raies v_1 ; v_2 ; v_3 .

	Ecart premier	Ecart second
$v_1 = v(m)$		
$v_2 = v(m+1)$	 Δv_1	
$v_3 = v(m+2)$	 Δv_2	 $\Delta^2 v_1$

$$v_4 = v_3 + \Delta v_2 + \Delta^2 v_1$$

$$v_5 = v_4 + \Delta v_3 + \frac{1}{2}[\Delta^2 v_1 + \Delta^2 v_2]$$

$$v_6 = v_5 + \Delta v_4 + \frac{1}{3}[\Delta^2 v_1 + \Delta^2 v_2 + \Delta^2 v_3]$$

$$v_n = v_{n-1} + \Delta v_{n-2} + \frac{1}{n-3} \sum_{i=1}^{n-3} \Delta^2 v_i$$

La valeur finale de l'écart second est : $\frac{1}{n-3} \sum_{i=1}^{n-3} \Delta^2 v_i$, soit :

$$(B' - B'')_{\text{moyen}} = \frac{1}{2(n-3)} \sum_{i=1}^{n-3} \Delta^2 v_i .$$

Développons $\sum_{i=1}^{n-3} \Delta^2 v_i$:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n-3} \Delta^2 v_i &= (v_1 - 2v_2 + v_3) + (v_2 - 2v_3 + v_4) + (v_3 - 2v_4 + v_5) + \dots \\ &\quad + (v_{n-4} - 2v_{n-3} + v_{n-2}) + (v_{n-3} - 2v_{n-2} + v_{n-1}) \\ &= (v_1 - v_2) + (v_{n-1} - v_{n-2}) \end{aligned}$$

$$\text{Soit } (B' - B'')_{\text{moyen}} = \frac{\Delta v_{n-2} - \Delta v_1}{2(n-3)} .$$

Quand on dispose de n raies expérimentales, la (n+1)ième raie peut être calculée avec une valeur $(B' - B'')_{\text{moyen}}$ déduite des n précédentes, soit :

$$(B' - B'')_{\text{moyen}} = \frac{\Delta v_{n-1} - \Delta v_1}{2(n-2)} \quad (4)$$

Cette formule est d'un emploi commode puisqu'elle ne fait intervenir que la différence entre les écarts premiers extrêmes.

2°) Précision

Si δv est l'erreur maximum commise sur le pointé d'une raie, la détermination de $B' - B''$ que nous venons d'effectuer est entachée d'une erreur maximum égale à :

de définir soient compatibles -ce qui implique un recouvrement partiel des domaines d'erreur.

Cette condition est nécessaire mais non suffisante, plusieurs raies pouvant être présentes dans la partie commune des deux intervalles.

Nous verrons ultérieurement l'importance de cette condition, essentiellement liée à la précision des mesures.

Nous avons deux cas à envisager, suivant que :

- $(v_{\text{calc.}}) \leq (v_{\text{exp.}})$ fig.1
- $(v_{\text{calc.}}) \geq (v_{\text{exp.}})$ fig.2

a) La valeur calculée est inférieure à la valeur expérimentale

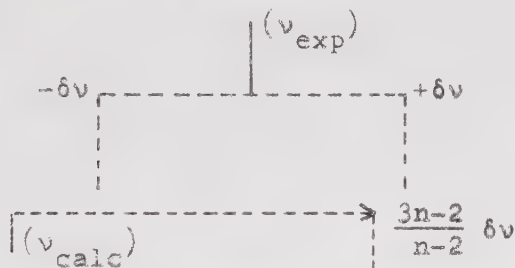


Fig.1

Pour que la raie expérimentale $(v_{\text{exp.}})$ fasse partie de la branche étudiée, il faut que :

$$(v_{\text{calc.}}) + \frac{3n-2}{n-2} \delta v \geq (v_{\text{exp.}}) - \delta v, \text{ soit}$$

$$(v_{\text{exp.}}) - (v_{\text{calc.}}) \leq 4 \frac{n-1}{n-2} \delta v \quad (6)$$

b) La valeur calculée est supérieure à la valeur expérimentale

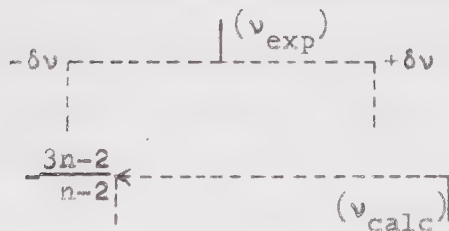


Fig.2

La condition nécessaire d'appartenance à la branche sera ici :

$$(v_{\text{calc.}}) - \frac{3n-2}{n-2} \delta v \leq (v_{\text{exp.}}) + \delta v, \text{ soit}$$

$$(v_{\text{calc.}}) - (v_{\text{exp.}}) \leq 4 \frac{n-1}{n-2} \delta v \quad (7)$$

Les inégalités (6) et (7) permettent d'affirmer :

Pour qu'une raie expérimentale fasse partie de la branche dont n raies composantes ont été déterminées, il faut que l'inégalité

$$|(v_{\text{exp.}}) - (v_{\text{calc.}})| \leq 4 \frac{n-1}{n-2} \delta v \quad (8)$$

soit vérifiée ($n \geq 3$).

Toute notre méthode de résolution d'une branche sera basée sur cet énoncé, tiendra compte du fait que cette condition est nécessaire, et étudiera toutes les combinaisons vérifiant (8) -car la condition n'est pas suffisante.

2°) Discussion

Nous allons illustrer par un exemple les possibilités offertes par la méthode que nous venons d'exposer.

Nous désignerons par TOLERANCE $\tau(n)$, à $\delta\nu$ donné, l'expression $4 \frac{n-1}{n-2} \delta\nu$. Les erreurs expérimentales étant de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ dans la plupart des spectres obtenus à l'Université de Lyon, nous effectuerons nos calculs avec $\tau(n) = 2 \frac{n-2}{n-1}$.

TABLEAU 1

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\tau(n)$	4	3	2.7	2.5	2.4	2.33	2.3	2.25	2.22	2.2	2.18	2.16	2.15

Les valeurs de $\tau(n)$ sont comprises entre deux valeurs extrêmes, $\tau(3) = 4 \text{ cm}^{-1}$ et $\tau(\infty) = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Ces valeurs sont divisées par 10 si $\delta\nu = 0,05 \text{ cm}^{-1}$, soit $0,4 \leq \tau(n) \leq 0,2$. Pour une telle valeur de $\delta\nu$ notre méthode devient extrêmement précise et permet de résoudre très rapidement les branches présentes dans un spectre de rotation. Nous pouvons donc fixer une méthode générale de recherche de branches :

1°) Détermination d'une suite de 3 raies consécutives d'une branche.

2°) Résolution complète de la branche :

a) en calculant des raies théoriques et en réajustant systématiquement l'écart second

b) en comparant systématiquement les valeurs trouvées aux valeurs expérimentales

c) en remplaçant les valeurs calculées par les raies expérimentales correspondantes pour résoudre intégralement la branche.

3°) Généralité de la méthode

La théorie que nous venons d'exposer a été développée à partir des deux formules fondamentales équivalentes :

$$v(m) = a + bm + cm^2 \quad (2)$$

$$v_{n+1} = 2v_n - v_{n-1} + \Delta^2 \text{moyen} = v_n + \Delta v_{n-1} + \Delta^2 \text{moyen} \quad (5)$$

a) L'égalité (2) permet d'affirmer que la méthode de recherche de raies, dont nous venons d'établir le principe, est valable quelle que soit la nature R, P, ou Q de la branche étudiée.

b) La formule (5) est moins explicite. Les quantités Δv_{n-1} et $\Delta^2 \text{moyen}$ sont exprimées en valeurs algébriques. Deux cas peuvent alors se présenter, suivant que $\Delta^2 \text{moyen}$ [c'est-à-dire $2(B'-B'')$] est positif ou négatif.

- Si $B'-B''$ est négatif, la branche est dégradée vers le rouge : les nombres d'ondes décroissent à partir de v_1 . On a donc $v_1 > v_2 > \dots > v_n$.

L'inégalité $v_{n-1} > v_n$ implique $\Delta v_{n-1} < 0$. La formule (5) est donc parfaitement valable : ajouter Δv_{n-1} et $\Delta^2 \text{moyen}$ à v_n revient à additionner à v_n une quantité négative. On obtient bien une valeur calculée (v_{n+1}) inférieure à v_n .

- Si $B'-B''$ est positif, la branche est dégradée vers le violet et Δv_{n-1} et Δ^2 sont positifs. La valeur calculée (v_{n+1}) est supérieure à v_n .

Nous n'avons finalement que la formule générale (5) et l'inégalité (8) à appliquer pour déterminer les composantes d'une branche. Ce sont ces deux relations que nous avons utilisées pour établir un programme entièrement automatique de tri de spectres, sur l'ordinateur I.B.M. 1620 de la Faculté des Sciences de Lyon.

4°) Justification des formules établies. Exemple

Nous allons tester la formule générale (5) :

$$\nu_{n+1} = \nu_n + \Delta\nu_{n-1} + \Delta^2 \text{moyen}$$

L'exemple choisi est extrait de la bande 6-2 du système $D^2\pi_g \rightarrow A^2\pi_u$ de N_2^+ découvert par J. Janin et J. d'Incan [4].

Nous calculerons de deux façons différentes les raies de la branche R_2 en comparant ainsi les résultats obtenus par la formule (3) et la relation générale

$$\nu_{n+1} = 2\nu_n - \nu_{n-1} + \Delta^2\nu_{n-2}$$

Les différentes valeurs obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales. La supériorité de la formule (5) apparaît assez rapidement, dès le calcul de la première moyenne.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes. Les écarts moyens entre les raies calculées et les valeurs expérimentales sont respectivement de -0.1 et -0.05 cm^{-1} pour les formules (3) et (5). L'intérêt d'un réajustement systématique de l'écart second apparaît immédiatement puisqu'il permet un calcul rapide et précis de valeurs théoriques.

Nous avons ainsi été conduits à élaborer une méthode générale de recherche de branches, basée uniquement sur le réajustement de $2(B'-B'')$. Nous verrons que les résultats obtenus sont particulièrement intéressants et permettent un dépouillement rapide des spectres étudiés.

Dans l'exemple choisi, nous obtenons une valeur moyenne $2(B'-B'') = -1.44 \text{ cm}^{-1}$, soit $(B'-B'')_{\text{moyen}} = -0.72$; la valeur théorique étant de -0.712 , l'écart n'est que de -0.008 .

TABLEAU II

R_2 mesures	Δv	$\Delta^2 v$	Valeurs calc. par (3)	Ecart avec val.exp.	$\Delta^2 v$ moyen	Valeurs calc. par (5)	Ecart avec val.exp.
43 846.4							
	- 7.1						
39.3		-1.6			-1.60		
	- 8.7						
30.6		-1.4			-1.50		
	-10.1						
20.5		-1.7	820.3	-0.2	-1.56	820.3	-0.2
	-11.8						
08.7		-1.3	09.0	+0.3	-1.50	08.9	+0.2
	-13.1						
795.6		-1.2	795.2	-0.4	-1.45	795.3	-0.3
	-14.3						
81.3		-1.8	81.2	-0.1	-1.50	81.0	-0.3
	-16.1						
65.2		-1.3	65.8	+0.6	-1.47	65.5	+0.3
	-17.4						
47.8		-1.9	47.3	-0.5	-1.52	47.6	-0.2
	-19.3						
28.5		-0.8	29.1	+0.6	-1.44	28.9	+0.4
	-20.1						
08.4		-1.7	07.3	-1.1	-1.47	07.7	-0.7
	-21.8						
686.6		-1.8	687.5	+0.9	-1.50	686.7	+0.1
	-23.6						
63.0		-0.8	63.1	+0.1	-1.44	63.3	+0.3
	-24.4						
38.6		-1.9	37.6	-1.0	-1.44	37.9	-0.7
	-26.3						
12.3			13.4	+1.1		12.8	+0.5

CHAPITRE II : PROGRAMMES D'ANALYSE DES STRUCTURES DE ROTATION

A - INTRODUCTION - ORIGINE DES PROGRAMMES

1°) Préliminaires

Le problème de résolution des spectres électroniques de rotation de molécules diatomiques, et de l'analyse des branches R, P ou Q nous fût initialement facilité par les travaux de J. Phillips [5], exposés dans son article "The application of digital computers to the reduction and analysis of high-dispersion molecular spectra."

Cet article nous a fourni une bonne base d'étude, à laquelle nous avons apporté des éléments originaux en portant essentiellement nos efforts sur :

- l'amélioration des formules théoriques.
- la détermination systématique des domaines d'incertitude dans lesquels on peut valablement comparer les valeurs calculées et les valeurs expérimentales - inégalité 8 -
- une plus grande rapidité de résolution.

2°) Notations employées

Soit une série de raies $L_1, L_2, \dots, L_n$, exprimées en cm^{-1} , appartenant à un spectre de molécule diatomique. Ce groupe de raies constitue les données dont nous disposons pour classer les différentes branches. Ces données sont classées par valeurs croissantes, de L_1 à L_n .

On se propose d'extraire du groupe $L_1 \dots L_n$ les différentes branches présentes, pour classer la totalité des raies du spectre.

Nous noterons conventionnellement $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ les composantes des branches.

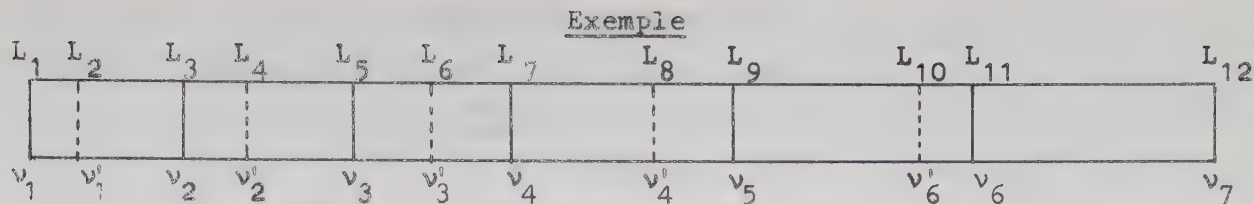


Fig.3

Données : $L_1, L_2, \dots, L_n$

Branche 1 : $v_1, v_2, \dots, v_7$

Branche 2 : $v_1', v_2', \dots, v_5'$

3°) Principe de la méthode de Phillips

Nous développerons d'une manière assez précise la méthode de J. Phillip. Nous montrerons au fur et à mesure de l'exposé les raisons pour lesquelles cette technique nous était interdite.

Les deux éléments fondamentaux intervenant dans tout processus de dépouillement de spectre sont :

- la précision δv des pointés expérimentaux.
- la capacité de l'ordinateur utilisé.

A partir de ces points essentiels, on peut élaborer toute une série de techniques d'analyse. Nous essayerons d'en dégager une méthode générale la plus satisfaisante possible.

Nous montrerons que la méthode élaborée par J. Phillips est assez remarquable, compte tenu de l'ordinateur (I.B.M. 701) dont il disposait et de la précision $\delta v = 0.05 \text{ cm}^{-1}$ des systèmes qu'il a étudiés.

Sa méthode fut malheureusement totalement mise en défaut quand il a fallu l'appliquer à nos problèmes avec les moyens dont nous disposions :

- précision moyenne (0.5 cm^{-1})
- ordinateur à faible capacité (I.B.M. 1620 à 20.000 positions de mémoires).

Nous avons été ainsi amenés à concevoir un nouveau procédé pour améliorer au maximum nos calculs théoriques.

Le programme de Phillips repose initialement sur le fait que, dans une représentation parabolique du type $v = a + bm + cm^2$, l'écart second est constant et égal à $2c$. Nous pensons que Phillips n'a pas exploité au maximum cette propriété et a trop rapidement abandonné au cours de ses calculs les possibilités qui s'offraient à lui, de par la conception de sa méthode. Nous indiquerons, à chaque étape de sa méthode, les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés.

Phillips a scindé son étude en deux parties :

- Détermination de 4 raies consécutives.
- Résolution complète de la branche par lissages successifs.

a) Principe de départ

On range en mémoire dans l'ordinateur les données $L_1 \dots L_n$, exprimées en cm^{-1} . Soit un intervalle $T_0 \text{ cm}^{-1}$. Dans une branche, il y aura toujours 2 raies consécutives distantes d'environ T_0 à condition de donner à T_0 une valeur logique.

Pour éviter de particulariser son programme, Phillips fait varier cet intervalle à partir de T_0 pour déterminer tous les groupes de raies possibles. On indique à la machine la raie L_1 qui constitue ainsi l'amorce d'une branche -ce qui ne veut pas forcément dire que L_1 soit la première raie de la branche.

b) Détermination de deux raies

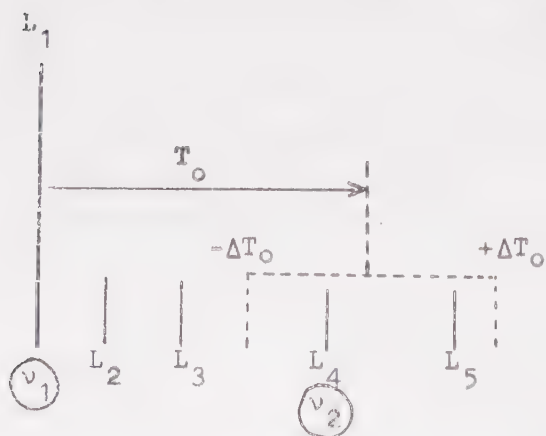


Fig.4

La machine ajoute T_0 à L_1 et recherche autour de la valeur $(L_1 + T_0)$ une raie v_2 située dans l'intervalle $[L_1 + T_0 - \Delta T_0 ; L_1 + T_0 + \Delta T_0]$.

ΔT_0 est théoriquement quelconque ; on le choisit pratiquement de telle façon qu'aucune raie ne soit "ignorée" pendant les différentes phases de calcul.

Si aucune raie v_2 n'est trouvée dans cet intervalle, par suite d'une mauvaise estimation de T_0 et ΔT_0 par exemple, on change L_1 et l'on recommence les mêmes opérations à partir de L_2 en conservant T_0 et ΔT_0 .

Si L_2 ne convient pas non plus, on essaye L_3 , et éventuellement L_4 , etc. Il peut arriver, dans certains cas défavorables, qu'aucune amorce de branche ne puisse être décelée avec le couple de valeurs $(T_0 ; \Delta T_0)$.

- On peut alors changer ΔT_0 en lui ajoutant une quantité Δt petite, de telle façon que l'on ait $\Delta T = \Delta T_0 + \Delta t$, et recommencer les opérations précédentes à partir de la raie L_1 .

Ce changement de ΔT pourra s'effectuer successivement en donnant à ΔT les valeurs $\Delta T_0 + \Delta t$, $\Delta T_0 + 2\Delta t$, $\Delta T_{\max.}$.

- On peut, au contraire, conserver $\Delta T = \Delta T_0$ tout au cours du programme en faisant varier T_0 à l'aide d'un pas constant t , T_0 prenant alors les valeurs : $T_0 + t$, $T_0 + 2t$, $T_{\max.}$. Il faut, dans ce cas, choisir ΔT_0 et t de telle façon qu'aucun groupe (v_1, v_2) ne puisse être "ignoré". Mais, il faut surtout qu'une solution (v_1, v_2) ne soit pas étudiée plus d'une fois (fig.5).

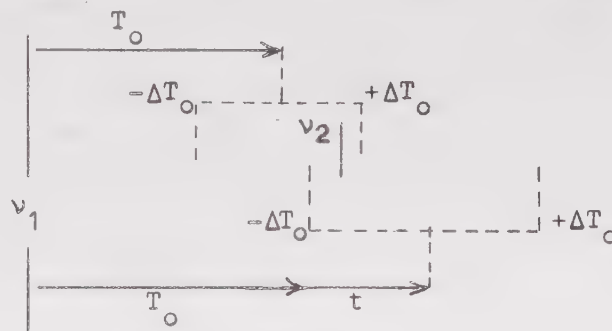


Fig.5

Phillips préconise à ce sujet une valeur de ΔT_0 proche de la valeur $B'-B''$, sans justifier d'ailleurs son choix.

Cette méthode présente, à notre avis, un inconvénient majeur et bien inutile. L'expérimentateur est obligé de se fixer au départ quatre valeurs $(T_0 ; t ; \Delta T_0 ; T_{\max.})$ sans être certain d'obtenir la solution correcte.

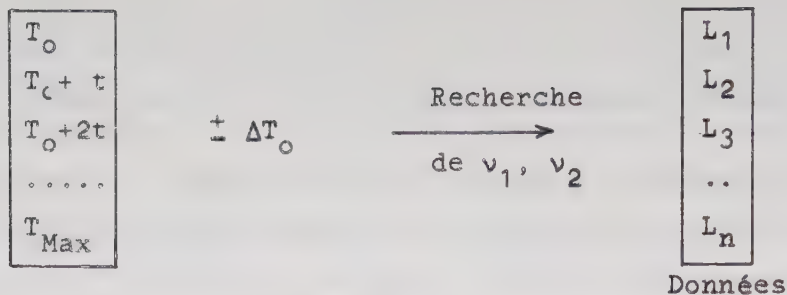


Fig. 6

c) Détermination d'une raie v_3

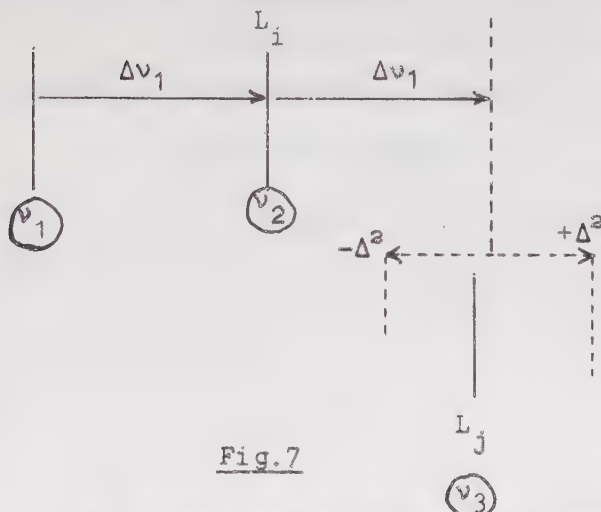


Fig. 7

Supposons que deux raies (v_1, v_2) aient été déterminées.

On effectue alors la somme $v_2 + \Delta v_1$ et l'on recherche la raie $v_3 = L_j$ dans l'intervalle $[v_2 + \Delta v_1 \pm \Delta^2]$, où Δ^2 est de l'ordre de grandeur de $2(B' - B'')$; si celui-ci est connu -même approximativement- le programme se trouve très allégé et son temps de passage est notablement diminué.

Il existe malheureusement le cas où cet ordre de grandeur est totalement inconnu. Il faut alors attribuer à Δ^2 toute une gamme de valeurs telles que l'on soit certain d'encadrer la valeur exacte. Si l'on suppose seulement $\Delta_0^2 \leq 2(B' - B'') \leq \Delta_{\max}^2$, il faudra faire varier Δ^2 en utilisant successivement Δ_0^2 ; $\Delta_0^2 + d^2$; $\Delta_{\max}^2$, où d^2 est le pas de la variable Δ^2 .

Une autre difficulté s'introduit donc à ce stade du programme, puisqu'une nouvelle variable Δ^2 vient s'ajouter à T. A chaque valeur de T, correspondront tous les calculs relatifs aux valeurs successives de Δ^2 , ce qui alourdit considérablement la méthode.

Si aucune raie v_3 n'est obtenue par ce procédé, on prend pour raie v_2 la raie L_{i+1} , puis la raie L_{i+2} , si cette dernière ne convient pas (et ainsi de suite jusqu'à obtention d'une raie v_3), à condition que ces raies figurent bien dans l'intervalle $\pm \Delta T$ dans lequel L_i avait été trouvée.

Si l'on ne peut toujours pas trouver de raie ν_3 , on change Δ^2 et éventuellement T.

Il nous a semblé que la détermination des raies (ν_1, ν_2, ν_3) était ainsi assez complexe, alors qu'il suffit simplement de définir deux écarts premiers pour arriver à ce résultat. (Nous proposerons plus loin une méthode plus logique, plus simple et au moins aussi efficace). Supposons qu'une raie ν_3 ait été trouvée. Le problème devient alors plus simple puisque l'on dispose maintenant d'un écart second expérimental ($\nu_3 - 2\nu_2 + \nu_1$).

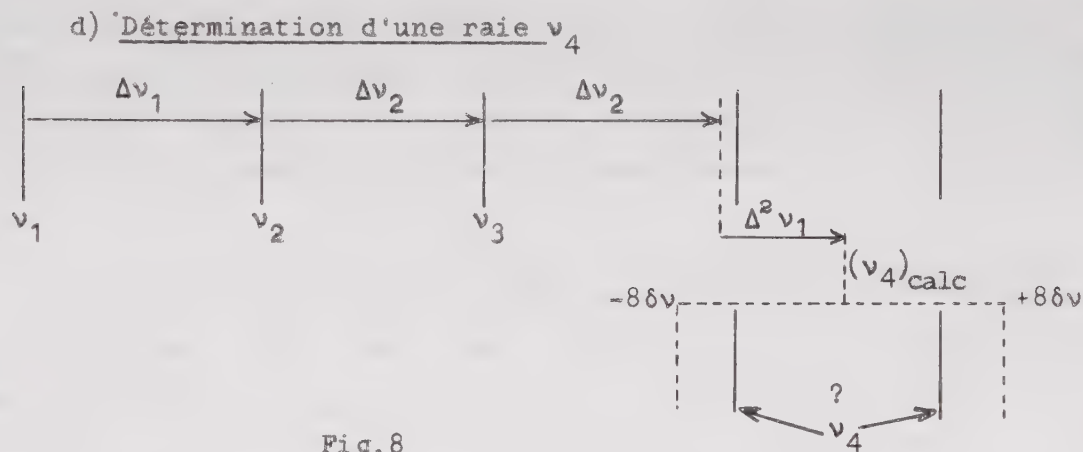


Fig.8

On a défini un écart second expérimental $\Delta^2 \nu_1 = \nu_3 - 2\nu_2 + \nu_1$. Pour obtenir une valeur théorique de ν_4 , il suffit d'utiliser la relation que nous avons précédemment établie :

$$(\nu_4)_{\text{calc}} = \nu_3 + \Delta \nu_2 + \Delta^2 \nu_1$$

On recherche alors la raie expérimentale ν_4 dans l'intervalle $(\nu_4)_{\text{calc}} \pm 8\delta\nu$, $8\delta\nu$ étant la tolérance $\mathcal{T}(3)$ correspondant au calcul d'une raie théorique à partir de trois valeurs expérimentales (chap.I §C 2°).

La tolérance $\mathcal{T}$ est ici maximum et égale à $8\delta\nu$. Cette valeur laisse apparaître l'importance primordiale de $\delta\nu$. Si $\delta\nu = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, l'intervalle $\pm 8\delta\nu$ est égal à $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est un handicap certain pour résoudre correctement une branche. Un grand nombre de données pouvant se situer dans cet intervalle d'erreur, on ne peut connaître à priori, parmi les solutions

possibles, la raie ν_4 qui fait effectivement partie de la branche étudiée.

Chacune de ces solutions doit être étudiée séparément, ce qui augmente les temps de calcul dans des proportions considérables.

Si $\delta\nu = 0.05 \text{ cm}^{-1}$, $\tau(3)$ est réduit à la valeur 0.4 cm^{-1} , soit un intervalle d'erreur nettement plus favorable.

Tous nos efforts vont donc porter sur une diminution de l'intervalle de recherche des raies ν_{n+1} , à partir de $n \geq 4$.

L'intervalle relatif à la détermination de la raie ν_4 étant impossible à diminuer, d'après la conception même de la méthode, il faut simplifier dans toute la mesure du possible la recherche des groupes (ν_1, ν_2, ν_3) . Nous verrons ultérieurement comment résoudre simplement la méthode.

e) Résolution complète de la branche

Phillips poursuit ses calculs à partir des quatre raies initiales ainsi déterminées. Les raies $\nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8$ sont calculées théoriquement à partir des formules de lissage de courbes à 5 points [6], déduites de la méthode des moindres carrés [8]:

$$(\nu_5)_{\text{lissée}} = \frac{1}{35}[31\nu_5 + 9\nu_4 - 3\nu_3 - 5\nu_2 + 3\nu_1] \quad (9)$$

Si l'on suppose la valeur lissée égale à la valeur théorique ν_5 à déterminer, on obtient une valeur (ν_5) calculée, telle que :

$$(\nu_5)_{\text{calc}} = \frac{1}{4}[9\nu_4 - 3\nu_3 - 5\nu_2 + 3\nu_1]$$

et de la même façon :

$$(\nu_6)_{\text{calc}} = \frac{1}{4}[9\nu_5 - 3\nu_4 - 5\nu_3 + 3\nu_2]$$

$$(\nu_7)_{\text{calc}} = \frac{1}{4}[9\nu_6 - 3\nu_5 - 5\nu_4 + 3\nu_3]$$

$$(\nu_8)_{\text{calc}} = \frac{1}{4}[9\nu_7 - 3\nu_6 - 5\nu_5 + 3\nu_4]$$

Ces valeurs théoriques sont entachées d'une erreur égale à $\frac{20\delta\nu}{4} = 5\delta\nu$, erreur à laquelle on ajoute l'incertitude $\delta\nu$ des raies auxquelles elles sont comparées. La tolérance τ est donc égale à $6\delta\nu$ par ce mode de calcul.

A partir de v_9 , v_{10} , etc ..., Phillips utilise la formule de lissage à 9 points :

$$(v_9)_{\text{lissée}} = \frac{1}{165} [109v_9 + 63v_8 + 27v_7 + v_6 - 15v_5 - 21v_4 - 17v_3 - 3v_2 + 21v_1]$$

soit :

$$(v_9)_{\text{calc}} = \frac{1}{56} [63v_8 + 27v_7 + v_6 - 15v_5 - 21v_4 - 17v_3 - 3v_2 + 21v_1] \quad (10)$$

L'erreur de calcul est alors égale à $\frac{168}{56} \delta v$, et la tolérance est alors égale à $4\delta v$.

On note ainsi les brusques discontinuités des intervalles d'erreurs dans la méthode de Phillips : $8\delta v$ pour la raie v_4 , $6\delta v$ pour les raies v_5 à v_8 et $4\delta v$ pour la fin de la branche. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

f) Résultats obtenus. Conclusion

A la méthode que nous venons d'exposer, Phillips apporte quelques améliorations pour éviter au maximum les erreurs d'interprétation.

Chaque raie est caractérisée par son nombre d'onde et son intensité (même approximative). Quand l'intensité d'une raie est très différente de celle qui la précède dans la branche, elle est automatiquement rejetée. Ce test d'intensité n'a d'ailleurs de signification que si le spectrographe est très dispersif. Pour les bandes 3-0 et 9-5 du système rouge $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ de CN, à $6927.6 \text{ \AA}$, Phillips put dépouiller en 15 minutes les 12 branches composantes avec un intervalle T variant de 1,5 à $13,5 \text{ cm}^{-1}$, ΔT et Δ^2 étant tous deux égaux à 0.75 cm^{-1} . Remarquons que Phillips s'est fixé à priori un écart second égal à 0.75 cm^{-1} . La connaissance préalable de cet ordre de grandeur diminue dans des proportions les temps de calcul.

Nous avons réalisé ce programme (en supprimant les tests d'intensité) et en généralisant l'emploi d'un écart second variable. Les résultats que nous avons obtenu laissent apparaître l'insuffisance de l'ordinateur dont nous disposons, compte tenu de la précision des mesures expérimentales.

Nos intervalles d'erreurs étant environ 10 fois plus grands que ceux des systèmes étudiés par Phillips, le nombre de combinaisons (v_1, v_2, v_3, v_4) s'est avéré énorme, et les branches extraites se sont révélées inexactes assez rapidement. Les améliorations apportées par Phillips étant insuffisantes, nous avons été obligés de remanier intégralement la recherche des branches pour améliorer au maximum les calculs théoriques.

Nous avons établi un processus nouveau, plus systématique, et à notre avis, plus rationnel, en nous servant d'un critère très simple pour déterminer le premier groupe (v_1, v_2, v_3). Nous en avons déduit [à l'aide de la formule (5) et de l'inégalité (8)] une méthode permettant de résoudre intégralement les branches. Nous montrerons à la fin de l'exposé les avantages qu'elle présente sur la technique que nous venons de développer.

B - NOUVELLE METHODE DE RESOLUTION DES BRANCHES

1°) Remarques générales

Nous avons vu dans le programme de Phillips (que nous avons réalisé) l'emploi de 7 données non expérimentales :

$$\left| \begin{array}{l} \underline{T_0} \text{ et le pas } \underline{t} ; T = T_0 + t, T_0 + 2t, \dots, \underline{T_{MAX}} \\ \underline{\Delta T} \\ \underline{\Delta_0^2} \text{ et le pas } \underline{d^2} ; \Delta^2 = \Delta_0^2 + d^2, \Delta_0^2 + 2d^2, \dots, \underline{\Delta_{MAX}^2} \end{array} \right|$$

Lorsque l'on doit faire varier T et Δ^2 dans une grande gamme de valeurs, le nombre de combinaisons devient absolument énorme et demande un temps de machine trop important. Nous nous proposons de réduire au maximum le nombre des opérations nécessaires à la résolution des branches, en supprimant purement et simplement les variables T et Δ^2 (c'est-à-dire $T_0, t, \Delta t, d^2, \Delta_0^2$).

Nous ne nous imposerons que les valeurs T_{Max} et Δ^2_{Max} , respectivement égales aux écarts premier et second maximum.

2°) Méthode utilisée

a - Conception du programme

Nous avons voulu épurer un programme peu maniable, assez lourd dans sa forme primitive et excessivement long à appliquer quand on ne connaît rien sur la structure du spectre étudié.

Il est tout à fait inutile de rechercher des raies en utilisant des intervalles arbitraires, alors que l'on dispose d'écarts réels expérimentaux dans le spectre étudié : ce sont les différences premières et secondes définies par toutes les combinaisons possibles de deux ou trois raies. Ces écarts ont l'avantage d'être exacts, aux erreurs expérimentales près, et sont très rapidement calculés par l'ordinateur.

Les deux seules données introduites par l'expérimentateur seront :

T : écart premier maximum estimé,

Δ^2 : écart **second** maximum estimé.

b - Principe de détermination d'un groupe (v_1, v_2, v_3)

Nous disposons à nouveau toutes les données $L_1, L_2, \dots, L_n$ par valeurs croissantes, ce qui constitue un premier groupe de n données. On se fixe à l'avance les écarts premier et second maximum T et Δ^2 . Δ^2 est égal à deux fois la limite supérieure du $B' - B''$ estimé. On ne doit pas craindre en fait de choisir cet écart le plus élevé possible. Le temps de calcul se trouve ainsi augmenté, mais on a la certitude d'obtenir les solutions exactes parmi les résultats obtenus.

Nous supposons ici que le spectre est dégradé vers le violet ($B' - B'' > 0$). Les deux premiers écarts calculés dans le spectre sont : $\Delta L_1 = L_2 - L_1$ et $\Delta L_2 = L_3 - L_2$; on dispose alors d'un écart second : $\Delta L_2 - \Delta L_1 = \Delta^2 L_1$. Les valeurs ΔL_2 et $\Delta^2 L_1$ vont nous permettre d'amorcer

les calculs à condition de vérifier les inégalités :

$$\Delta L_2 \leq T \quad 1)$$

$$\Delta^2 L_1 \leq \Delta^2 \quad 2)$$

ce sont les deux seules comparaisons effectuées pour déterminer le groupe (v_1, v_2, v_3) .

- Si 1) n'est pas vérifié, on remplace L_1 par L_2 , et on détermine un nouvel écart premier $\Delta = L_3 - L_2$.

- Si 2) n'est pas vérifié, on remplace L_2 par L_3 [ce qui définit un nouvel écart premier $(L_3 - L_1)$], et on recommence le cycle de calcul.

Nous voyons ici l'extrême simplicité du procédé : cette technique de calcul allège considérablement le programme et permet d'amorcer immédiatement les calculs des raies v_4, v_5 , etc..., au lieu de compliquer inutilement la première phase de recherche.

c - Résolution complète de la branche

Si les inégalités 1) et 2) sont toutes deux vérifiées, on calcule une raie théorique (v_4) en ajoutant à v_3 les intervalles premier et second Δv_2 et $\Delta^2 v_1$. On recherche ensuite une raie expérimentale v_4 dans le domaine $v_3 + \Delta v_2 + \Delta^2 v_1 \pm 8\delta v$ (voir figure 9).

Exemple :

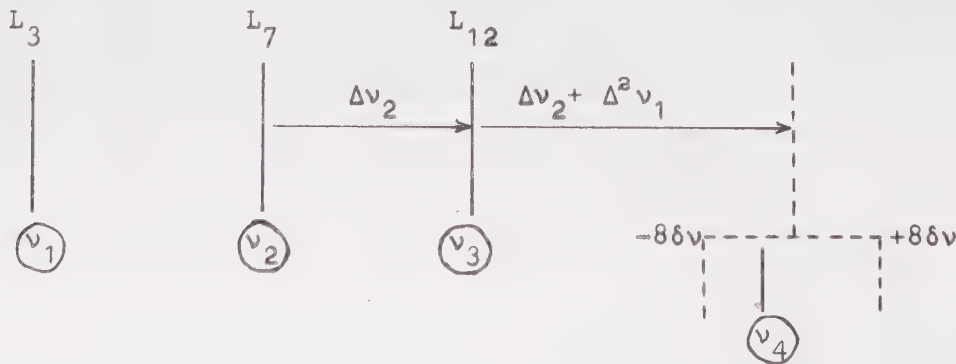


Fig.9

S'il existe plusieurs raies dans cet intervalle, on les essayera toutes systématiquement pour déterminer toutes les branches possibles. Il peut en effet se produire deux choses :

- Deux branches peuvent être confondues en v_1, v_2, v_3 et ne deviennent distinctes l'une de l'autre qu'à partir de la 4ème raie.
- La première raie de l'intervalle n'appartient pas à la branche étudiée et "dissimule" la raie suivante qui, elle, est peut être correcte.

Pour chaque solution v_4 , on détermine la suite de la branche en réajustant la valeur de l'écart second suivant la technique exposée dans le premier chapitre, soit :

$$v_4 + \Delta v_3 + \frac{\Delta v_3 - \Delta v_1}{2} \pm \tau(4) \rightarrow v_5$$

$$v_5 + \Delta v_4 + \frac{\Delta v_4 - \Delta v_1}{3} \pm \tau(5) \rightarrow v_6$$

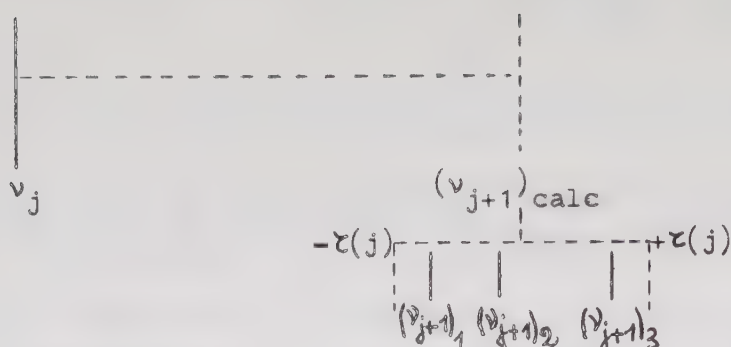
$$v_6 + \Delta v_5 + \frac{\Delta v_5 - \Delta v_1}{4} \pm \tau(6) \rightarrow v_7$$

etc.....

Toutes les raies des intervalles $\tau(n)$ sont successivement essayées. Nous avons généralisé le procédé jusqu'à 8 raies, de v_1 à v_8 de telle façon que toutes les combinaisons soient étudiées (nous verrons dans le paragraphe suivant pourquoi nous avons arrêté la méthode à la 8ème raie). Si l'on a obtenu une série $(v_1, v_2, \dots, v_j)$, où $j \leq 7$, on peut calculer un écart second moyen :

$$\Delta^2 = \frac{(v_j - v_{j-1}) - (v_2 - v_1)}{j - 2}$$

La raie théorique $(v_{j+1})_{\text{calc}} = v_j + \Delta v_{j-1} + \Delta^2$ est entachée d'une erreur égale à : $3\delta v + \frac{4\delta v}{j-2}$. La raie expérimentale correspondante est recherchée dans l'intervalle $(v_{j+1})_{\text{calc}} \pm \tau(j)$



Si plusieurs raies (v_{j+1}) sont trouvées dans cet intervalle (soient 3 possibilités dans le cas de la figure), on aura plusieurs écarts possibles pour calculer et déterminer la suite de la branche.

$$(\Delta v_j)_1 = (v_{j+1})_1 - v_j$$

$$(\Delta v_j)_2 = (v_{j+1})_2 - v_j$$

$$(\Delta v_j)_3 = (v_{j+1})_3 - v_j$$

Chaque solution (Δv_j) sera systématiquement étudiée.

La figure 10 donne un exemple des opérations effectuées.

3°) Comparaison avec la méthode de PHILLIPS

Nous avons insisté jusqu'à présent sur l'importance des intervalles d'erreur liés à la valeur δv .

Nous allons maintenant comparer la précision obtenue respectivement à l'aide des deux méthodes.

TABLEAU III

	v_1, v_2, v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}	$v_{11} \dots\dots$
Phillips	Ecart s premiers et seconds em- piriques et variables $T_0, t, \Delta t, \text{etc.}$	$\chi(n) =$ 88v	68v	68v	68v	68v	48v	48v	48v
Réajustement de l'écart second	Ecart s expéri- mentaux. 2 données : T_{MAX} et Δ_{MAX}^2	88v	68v	5,38v	58v	4,88v	4,78v	4,68v	4,58v

L'examen de ce tableau met en évidence :

- la supériorité d'un réajustement de l'écart second jusqu'à la détermination de la raie v_8 . La région v_5 à v_8 est d'ailleurs de loin la plus intéressante, car c'est elle qui permet d'affirmer que l'on est bien en présence d'une branche.
- l'avantage d'une formule de lissage à partir de la raie v_9 puisque la tolérance tombe brusquement à 48v dans les déterminations suivantes.

Nous pouvons envisager de superposer les deux méthodes, en réajustant $B' - B''$ jusqu'à obtention d'une raie v_8 , et en utilisant une formule de lissage à 9 points à partir de la raie v_9 . C'est ce que nous allons préciser en établissant la méthode définitive.

3°) Méthode définitive

Nous avons vu que Phillips limitait la tolérance $\chi(n)$ à la valeur 48v. Diminuer $\chi(n)$ à des valeurs inférieures à 48v ne présentait pas pour lui un grand intérêt, puisque 48v n'est que de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Essayer d'obtenir par exemple : $\chi(n) = 3,88v = 0,19 \text{ cm}^{-1}$ n'améliore en rien sa méthode.

Il en est tout autrement si l'on effectue les calculs à partir de $\delta v = 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les tolérances $4\delta v$ et $3,8\delta v$ étant respectivement égales à 2 et $1,9 \text{ cm}^{-1}$, l'amélioration est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur n'est pas négligeable dans nos calculs et mérite d'être obtenue. D'une façon générale, une valeur lissée (v_n) s'écrit en fonction des $2m+1$ valeurs expérimentales $v_n, v_{n-1}, \dots, v_{n-2m}$. [7]

$$(v_n)_{\text{lissée}} = \frac{3}{(m+1)(2m+1)(2m+3)} \sum_{k=0}^{2m} [6m^2 + 3m + 1 - 3k(4m+1) + 5k^2] v_{n-k} \quad (11)$$

en égalant dans cette relation la valeur lissée (v_n) à la valeur v_n expérimentale, on obtient :

$$\left[\frac{(m+1)(2m+1)(2m+3)}{3} - 6m^2 - 3m - 1 \right] (v_n)_{\text{calc}} = \sum_{k=1}^{2m} [6m^2 + 3m + 1 - 3k(4m+1) + 5k^2] v_{n-k} \quad (12)$$

soit :

$$(v_n)_{\text{calc}} = \frac{3}{2m(2m^2 - 3m + 1)} \sum_{k=1}^{2m} [6m^2 + 3m + 1 - 3k(4m+1) + 5k^2] v_{n-k} \quad (13)$$

Nous avons déjà étudié les résultats obtenus à l'aide de la formule (13) pour les valeurs $m = 2$ (lissage à 5 points) et $m = 4$ (lissage à 9 points).

La raie (v_{11}) calculée sera obtenue en faisant $m = 5$:

$$(v_{11})_{\text{calc}} = \frac{1}{120} (108v_{10} + 60v_9 + 22v_8 - 6v_7 - 24v_6 - 32v_5 - 30v_4 - 18v_3 + 4v_2 + 36v_1)$$

La raie (v_{12}) calculée est obtenue par la même relation en remplaçant les valeurs $(v_1, v_2, \dots, v_{10})$ par les valeurs $(v_2, v_3, \dots, v_{11})$.

La précision obtenue par cette formule est égale à $2,8 \delta v$. La tolérance est donc égale à $3,8 \delta v$.

Puisque 12 raies sont maintenant déterminées dans la branche, on applique à nouveau la formule générale de lissage en faisant $m = 6$, soit :

$$(v_{13})_{\text{calc}} = \frac{1}{120} (165v_{12} + 105v_{11} + 55v_{10} + 15v_9 - 15v_8 - 35v_7 - 45v_6 - 45v_5 - 35v_4 - 15v_3 + 15v_2 + 55v_1)$$

et de même $(v_{14})_{\text{calc}}$ en remplaçant $(v_1, \dots, v_{12})$ par $(v_2, \dots, v_{13})$.
La tolérance est dans ce cas égale à 3,7 δv .

A partir de ces 14 raies, on effectue le calcul avec $m = 7$, soit :

$$(v_{15})_{\text{calc}} = \frac{1}{364} (234v_{14} + 162v_{13} + 100v_{12} + 48v_{11} + 6v_{10} - 26v_9 - 48v_8 - 60v_7 - 62v_6 - 54v_5 - 36v_4 - 8v_3 + 30v_2 + 78v_1)$$

la tolérance étant égale dans ce cas à 3,65 δv .

Nous arrêterons la formule de lissage à cette dernière forme, la connaissance de 15 raies permettant de résoudre aisément la totalité de la branche. Notons tout de même que ces formules de lissage peuvent être systématiquement généralisées au fur et à mesure de la résolution de la branche (soit $m = 8, 9, \dots$ etc.).

Nous pouvons donc fixer maintenant la méthode définitive :

TABLEAU IV

Raies à déterminer	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}	v_{11}	v_{12}	v_{13}	v_{14}	$v_{15} \rightarrow \text{fin}$
Méthodes	Réajustement de l'écart second					lissage à 9 points		lissage à 11 points		lissage à 13 points		lissage à 15 points
Tolérance	8	6	5,3	5	4,8	4		3,8		3,7		3,6

La tolérance est ici indiquée en unité de δv . La figure 11 résume tous les avantages présentés par ce mode de calcul. Dans la partie supérieure (A) de la figure, nous avons comparé les tolérances obtenues par la méthode de Phillips et une méthode basée uniquement sur le réajustement de l'écart second.

Dans la partie inférieure, nous avons indiqué la méthode finale à laquelle nous nous sommes arrêtés.

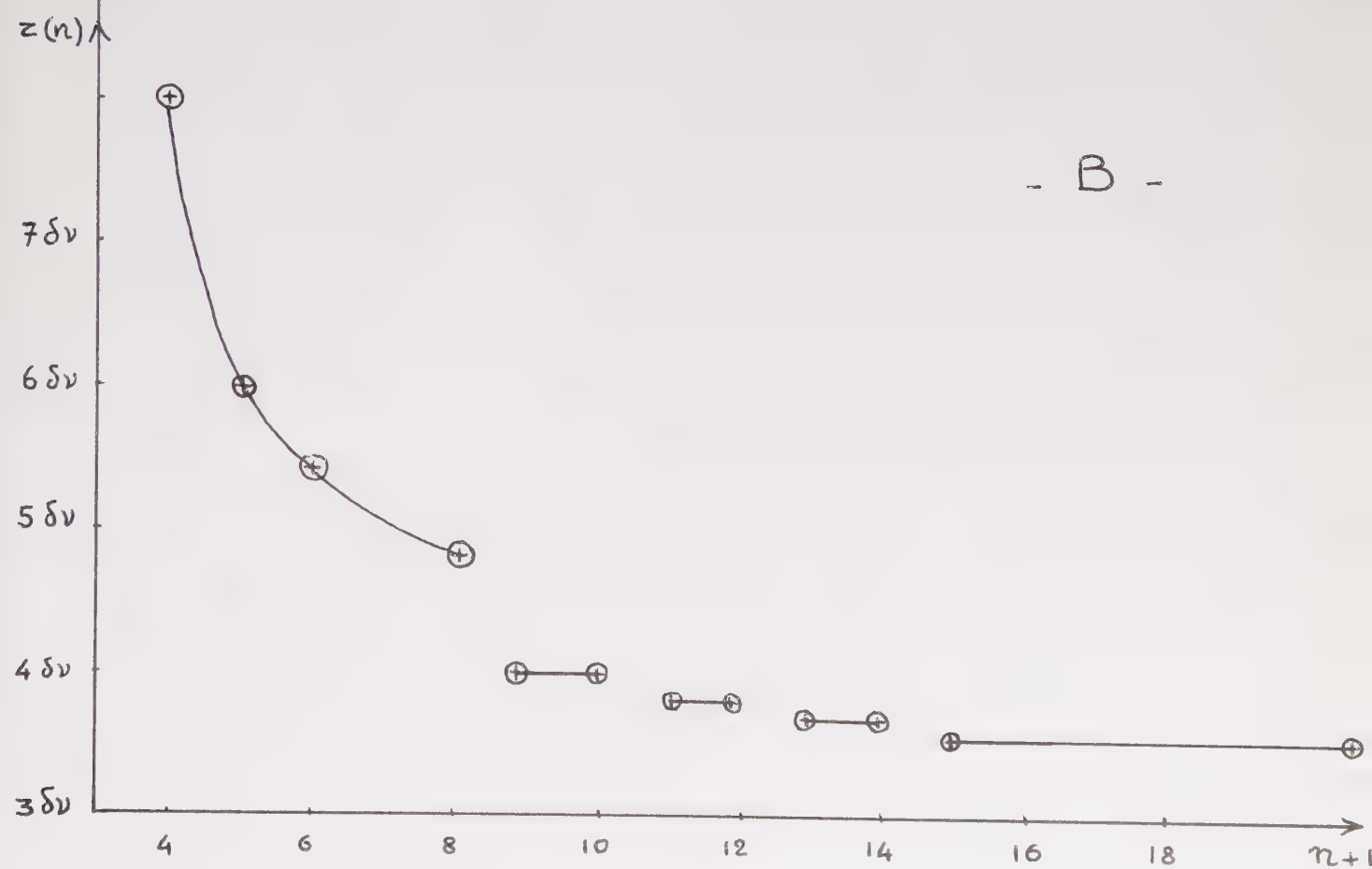
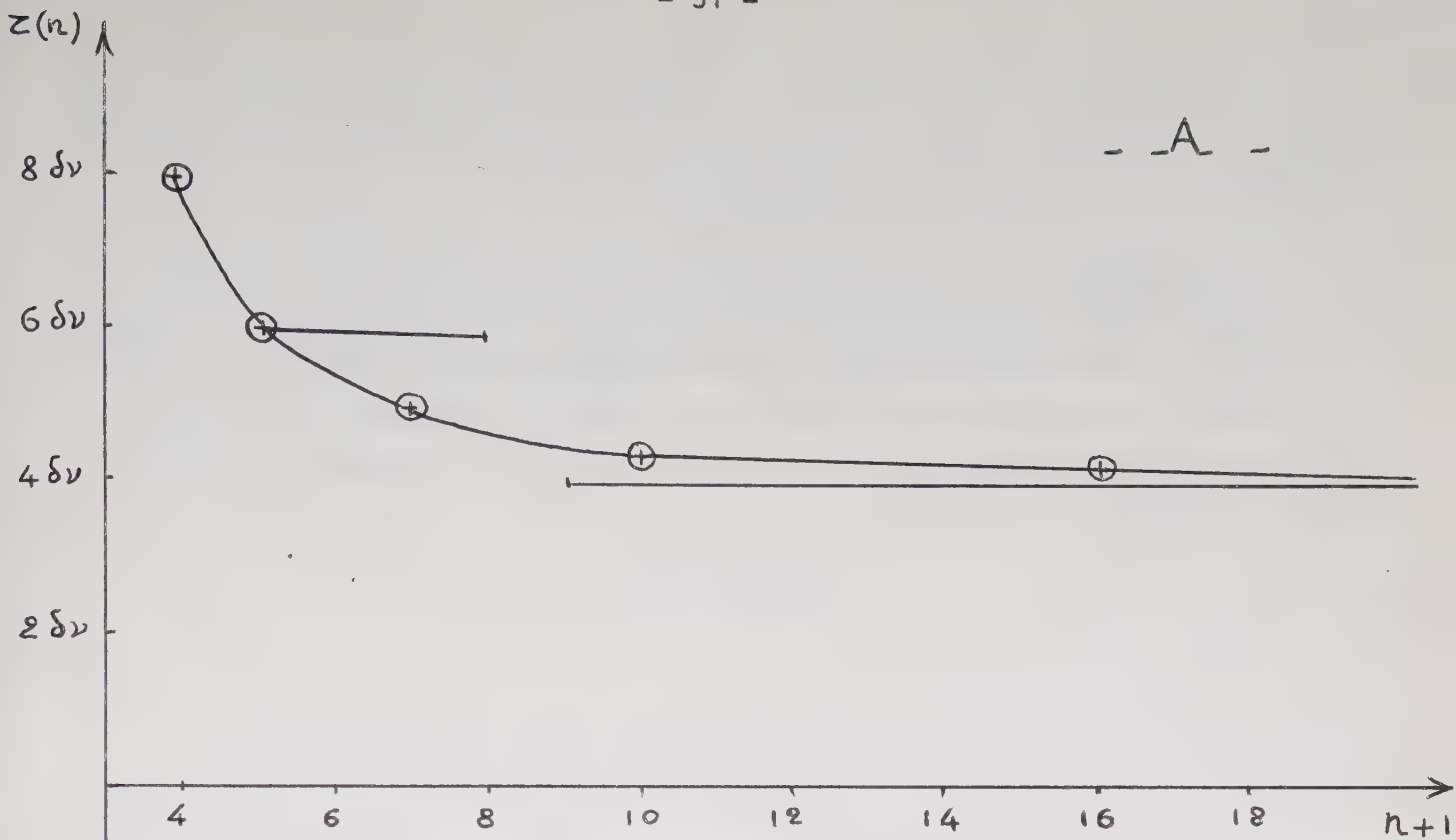


Fig. 11

Les abscisses $n+1$ indiquent le numéro des raies à déterminer. $\zeta(n)$ exprime la tolérance (donc l'intervalle d'erreur) avec laquelle on recherche une raie $n+1$ à partir des n précédentes.

Nous verrons dans le chapitre suivant comment une telle méthode a été réalisée et testée sur un système connu et un système nouveau. Les résultats que nous obtiendrons sont particulièrement encourageants, et prouvent l'intérêt indiscutable que présente une méthode automatique d'analyse de spectres électroniques de rotation, en raison de la très grande rapidité de résolution.

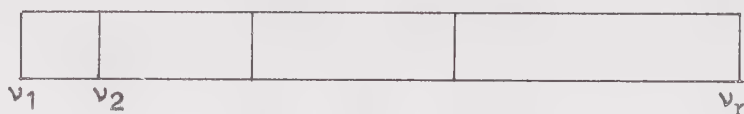
CHAPITRE III : REALISATION DU PROGRAMME
APPLICATION A UN SYSTEME CONNU

A - ORDINOGRAMME

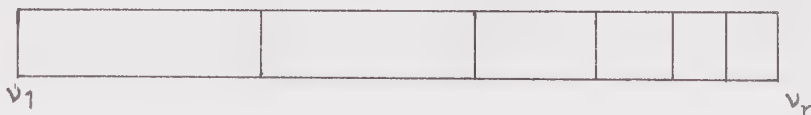
Nous indiquerons schématiquement le programme définitif que nous avons réalisé. Celui-ci est tout à fait général et peut être indifféremment utilisé pour des spectres dégradés vers le rouge ou vers le violet. L'utilisateur doit simplement prendre la précaution de classer ses données $L_1 \dots L_n$ par valeurs croissantes. Nous avons établi la méthode pour des valeurs de $n \leq 200$.

Par ce procédé, les branches obtenues sont classées de la manière suivante :

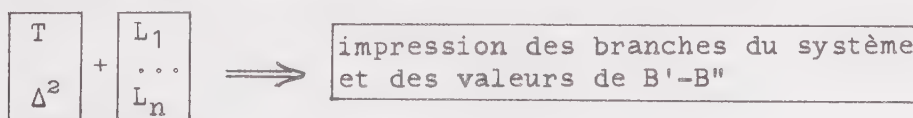
spectre dégradé
vers le violet



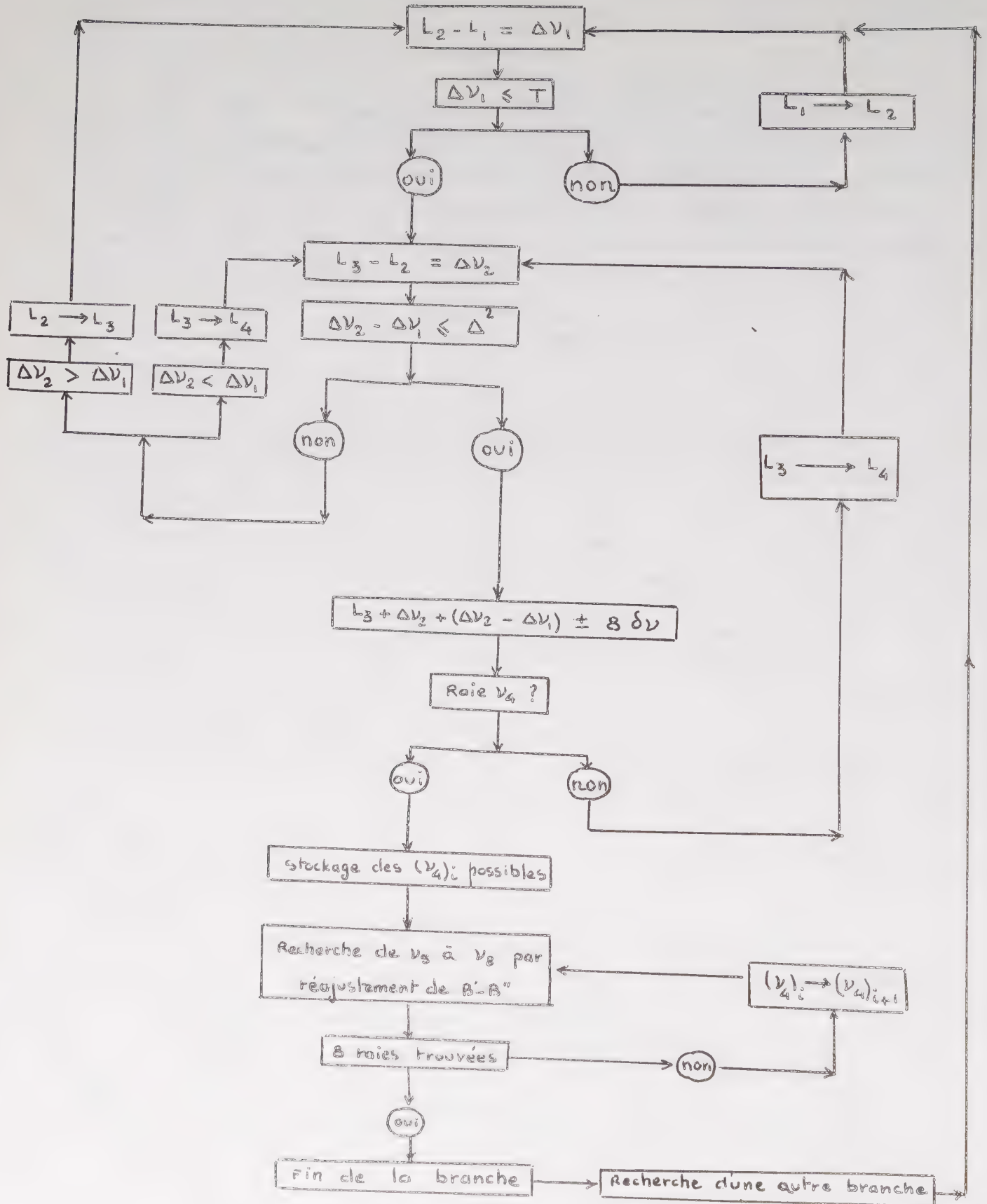
spectre dégradé
vers le rouge



Les seules données utilisées sont les valeurs maximum T et Δ^2 des écarts premiers et seconds, soit :



Nous schématisons dans l'ordinogramme suivant les opérations effectuées.



B - DONNEES EXPERIMENTALES

Nous avons testé notre méthode sur la bande 6-2 du système $D^2\pi_g \rightarrow A^2\pi_u$ de N_2^+ [4].

J	P ₁	P ₂	R ₁	R ₂
1.5		43.852.2		43 860.4
2.5	43 905.9	46.4	43 917.1	59.1
3.5	899.3	39.3	14.8	
4.5	91.2	31.4	09.5	52.2
5.5	81.2	21.4	02.6	46.4
6.5	69.7	10.3	896.0	39.3
7.5	56.9	797.5	87.2	30.6
8.5	43.0	83.4	76.8	20.5
9.5	27.4	67.7	65.0	08.7
10.5	10.3	50.9	52.2	795.6
11.5	792.1	32.3	37.6	81.3
12.5	71.9	12.4	21.4	65.2
13.5	50.9	691.0	04.3	47.8
14.5	28.5	68.3	785.5	28.5
15.5	04.1	43.9	65.2	08.4
16.5	678.8	18.4	44.2	686.6
17.5	52.1	590.8	21.2	63.0
18.5	23.5	62.9	696.5	38.6
19.5	594.0	32.4	70.5	12.3
20.5	62.9	00.7	43.9	584.5
21.5	30.7	467.6	15.0	55.3
22.5	496.7	33.4	584.5	25.0
23.5	61.6	398.2	53.5	492.7
24.5	24.4	59.6	20.6	59.1
25.5	386.9	21.1	486.3	24.4
26.5	47.2	281.0	50.2	388.4
27.5	06.1	39.2	13.1	50.4
28.5	263.6	196.3	374.8	11.0
29.5	20.2	51.5	34.7	269.7
30.5	175.0	05.4	293.1	27.6

Cette bande est composée de quatre branches dégradées vers le violet, formées de 118 raies, constituant un groupe de 103 données, telles que $L_1 = 43\ 105.4\ \text{cm}^{-1}$ et $L_{103} = 43\ 917.1\ \text{cm}^{-1}$.

Pour trier ces données et les classer en branches, nous avons introduit :

nombre de raies = 103

$\delta\nu = 0.5$ et $0.3\ \text{cm}^{-1}$

Ecart premier maximum = $70\ \text{cm}^{-1}$

|Ecart second maximum| = $4\ \text{cm}^{-1}$

Nombre minimum de composants = 8

Nous avons effectué deux passages successifs avec les valeurs $\delta\nu$ respectivement égales à 0.5 et $0.3\ \text{cm}^{-1}$.

C - RESULTATS OBTENUS

1°) $\delta\nu = 0.5\ \text{cm}^{-1}$

Nous avons obtenu avec cette incertitude une trentaine de groupes de raies, de type parabolique ; parmi ces séries figurent naturellement les quatre branches recherchées. Mais le nombre élevé de résultats possibles montre la difficulté du tri pour discerner parmi toutes les solutions les branches réellement existantes. Cette difficulté est d'autant plus grande que la plupart des séries obtenues sont particulièrement bien développées, avec des écarts seconds assez bien stabilisés. Aussi, est-il dangereux d'utiliser à priori une valeur $\delta\nu$ trop élevée. Une estimation aussi rigoureuse que possible de $\delta\nu$ est recommandée pour éviter les solutions accidentelles dont le nombre croît avec $\delta\nu$.

2°) $\delta\nu = 0.3\ \text{cm}^{-1}$

Cette valeur de l'erreur commise sur chaque pointé nous a permis d'éliminer un grand nombre de solutions inexactes. Sept paraboles seulement ont été obtenues, l'une d'entre elles étant d'ailleurs immédiatement rejetée puisqu'elle ne possède que 9 composants.

Nous indiquons en regard de chaque raie obtenue la valeur réajustée du demi écart second ayant été utilisé pour calculer la raie théorique correspondante.

Branche 1 (R ₂)	Demi écart second	Branche 2 (R ₁)	Demi écart second	Branche 3	Demi écart second	Branche 4 (P ₁)	Demi écart second
43227.6		43293.1		43306.1		43306.1	
43269.7		43334.7		43347.2		43347.2	
43311.0		43374.8		43386.9		43386.9	
43350.4		43413.1		43424.4		43424.4	
43388.4		43450.2		43459.1		43461.6	
43424.4		43486.3		43492.7		43496.7	
43459.1		43520.6		43525.0		43530.7	
43492.7		43553.5		43555.3		43562.9	
43525.0	-.70	43584.5	-.72	43584.5	-.90	43594.0	-.74
43555.3	-.70	43615.0	-.75	43612.3	-.85	43623.5	-.71
43584.5	-.73	43643.9	-.69	43638.6	-.83	43652.1	-.72
43612.3	-.71	43670.5	-.70	43663.0	-.82	43678.8	-.69
43638.6	-.71	43696.5	-.75	43686.6	-.83	43704.1	-.72
43663.0	-.71	43721.1	-.70	43708.4	-.79	43728.5	-.71
43686.6	-.73	43744.2	-.70	43728.5	-.80	43750.9	-.69
43708.4	-.71	43765.2	-.71	43747.8	-.80	43771.9	-.71
43728.5	-.72	43785.5	-.73	43765.2	-.77	43792.1	-.71
43747.8	-.73	43804.3	-.71	43781.3	-.79	43810.3	-.69
43765.2	-.71	43820.5	-.71	43795.6	-.78	43827.4	-.71
43781.3	-.72			43808.7	-.78	43843.0	-.70
43795.6	-.72			43820.5	-.77	43856.9	-.70
43808.7	-.73			43830.6	-.77	43869.7	-.71
43820.5	-.72			43839.3	-.77	43881.2	-.70
43830.6	-.72			43846.4	-.77	43891.2	-.70
43839.3	-.72			43852.2	-.77	43899.3	-.70
43846.4	-.72			43856.9	-.76	43905.9	-.71
43852.2	-.72			43859.1	-.75		
43856.9	-.72			43860.4	-.77		
43859.1	-.71						
43860.4	-.73						
une raie supplé- mentaire :		une raie fausse		Branche incor- recte			
43856.9		43820.5 au lieu de 43821.4					
$-0.73 \leq B' - B'' \leq 0.70$		$-0.75 \leq B' - B'' \leq -0.69$		$-0.90 \leq B' - B'' \leq -0.75$		$-0.74 \leq B' - B'' \leq -0.69$	

Branche 5	Demi écart second	Branche 6 (P ₂)	Demi écart second	Branche 7	Demi écart second
43374.8		43398.2		43450.2	
43433.4		43433.4		43486.3	
43492.7		43467.6		43520.6	
43553.5		43500.7		43553.5	
43615.0		43532.4		43584.5	
43678.8		43562.9		43612.3	
43744.2		43590.8		43638.6	
43810.3		43618.4		43663.0	
43876.8	-.62	43643.9	-.63	43686.6	-.97
		43668.3	-.69	43708.4	-.89
		43691.0	-.67	43728.5	-.89
		43712.4	-.69	43747.8	-.88
		43732.3	-.69	43765.2	-.84
		43750.9	-.69	43781.3	-.85
		43767.7	-.69	43795.6	-.83
		43783.4	-.70	43808.7	-.83
		43797.5	-.69	43820.5	-.82
		43810.3	-.70	43830.6	-.81
		43820.5	-.70	43839.3	-.81
				43846.4	-.80
				43852.2	-.80
				43856.9	-.79
				43859.1	-.78
				43860.4	-.80
		dernière raie in- exacte : 43820.5 au lieu de : 43821.4		Branche incorrecte	
		$-0.70 \leq B' - B'' \leq -0.63$		$-0.97 \leq B' - B'' \leq -0.78$	

Si l'on regroupe les résultats obtenus sur les valeurs réajustées des demi écarts seconds, on constate que les paraboles 3 et 7 sont à priori suspectes.

Les valeurs de $(B' - B'')$ sont beaucoup mieux stabilisées dans le cas des paraboles 1, 2, 4, 6, correspondant précisément aux solutions exactes.

D - CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus sont dans l'ensemble très satisfaisants. Le problème d'analyse des structures de rotation des spectres électroniques des molécules diatomiques se trouve ainsi simplifié, puisqu'un simple passage dans l'ordinateur permet d'obtenir toutes les combinaisons de données de type parabolique. Une bonne estimation de l'erreur δv diminue considérablement le nombre des solutions "parasites", celles-ci formant en quelque sorte un bruit de fond superposé aux solutions physiques recherchées.

Du point de vue information, on peut caractériser le rapport :

$R = \frac{\text{nombre d'informations exactes}}{\text{nombre total d'informations}}$, ce rapport tendant vers 1 quand δv diminue. Dans l'exemple que nous avons exposé, nous avons trouvé :

$R(\delta v=0,5) = \frac{4}{30}$ et $R(\delta v=0,3) = \frac{4}{7}$. La valeur idéale $R=1$ ne peut d'ailleurs être systématiquement obtenue puisque l'on ne peut prévoir à priori l'importance des solutions accidentelles pour une distribution de données $(L_1 \dots L_n)$ devant se classer en séries paraboliques physiquement existantes (branches R, P, Q).

Une étude effectuée dans une optique purement statistique permettrait peut-être de prévoir l'ordre de grandeur du rapport R, celui-ci dépendant principalement de n, δv , du nombre minimum m de composantes exigées dans une parabole, etc ... (Signalons que R tend rapidement vers 1 quand ce nombre m minimum devient élevé).

Nous avons simplement constaté à de nombreuses reprises que les valeurs moyennes $(B'-B'')$ réajustées au fur et à mesure des calculs étaient beaucoup mieux stabilisées dans le cas des branches R, P et Q que dans le cas des solutions accidentelles.

Nous avons confirmé cette observation en traitant toutes les paraboles obtenues par la méthode des moindres carrés [8], supposant leurs

composantes v_i fonction d'un nombre courant x , soit $v_1 = v(x)$, $v_2 = v(x+1)$, $v_3 = v(x+2)$, ..., avec $v = \alpha + \beta x + \gamma x^2$, où $\gamma = B' - B''$.

En calculant (α, β, γ) pour chaque parabole extraite du groupe des données, et en calculant les valeurs théoriques correspondantes, nous avons pu éliminer toutes les solutions incorrectes, les écarts | valeurs théoriques - valeurs expérimentales | étant minimum pour les branches R, P, Q.

Notons qu'une nouvelle méthode de recherche de branches peut s'élaborer sur la base de la méthode des moindres carrés. Au lieu de traiter les données par lissages successifs comme nous l'avons fait, il serait possible de déterminer α , β , γ à chaque nouvelle raie déterminée, en réajustant ainsi simultanément les trois coefficients α , β , γ au lieu de se limiter au coefficient γ connu dans notre méthode. Ce procédé n'est possible d'ailleurs que dans la mesure où l'ordinateur dont on dispose possède une capacité suffisante, ce qui n'est pas le cas de l'ordinateur IBM 1620 avec lequel nous avons effectué nos calculs.

DEUXIEME PARTIE

CALCUL DES CONSTANTES DE ROTATION

ET ATTRIBUTION D'UN NOMBRE QUANTIQUE J AUX DIFFERENTES RAIES

CHAPITRE I : CALCULS RELATIFS A UNE BRANCHE R ET UNE BRANCHE P

A - INTRODUCTION

Nous avons établi, dans la première partie, une méthode permettant de déterminer les différentes composantes de branches P ou R, sans toutefois préciser nettement la nature R ou P de ces branches. Cette méthode est uniquement un processus d'extraction : la méthode des moindres carrés exposée ne nous a servi qu'à préciser certains points, en établissant notamment un ordre de grandeur satisfaisant des constantes α , β , $B'-B''$, et a permis d'effectuer des calculs théoriques destinés à vérifier la validité des résultats obtenus.

Nous n'avons jusqu'à présent établi qu'une relation simple (4) destinée à donner un ordre de grandeur satisfaisant de la constante $B'-B''$. Nous nous proposons maintenant :

- d'identifier la nature des branches.
- de calculer directement la valeur de $B'+B''$.
- de déterminer le nombre quantique J relatif à chaque raie.

Nous allons, en fait, résoudre simultanément tous ces problèmes en établissant à l'issue de nos calculs le tableau suivant :

	P(J)	R(J)	$B'+B''$
J_1 —	—	—	—
J_2 —	—	—	—
J_3 —	—	—	—
.	—	—	—
.	—	—	—
.	—	—	—
J_n —	—	—	—

Figure 12

Nous établirons un processus de calcul simple et d'utilisation extrêmement commode (ne nécessitant parfois que la règle à calcul).

Nous faisons néanmoins une restriction relative aux systèmes de bandes ayant des constantes de rotation faibles. Nous verrons à ce sujet une méthode permettant de lever cette difficulté.

Nous supposons dans ce chapitre qu'une bande possède au moins une branche R et une branche P.

Nous verrons, dans le chapitre suivant, comment déterminer à 1 ou 2 unités près les nombres quantiques J d'une branche R où d'une branche P isolée.

B - ETABLISSEMENT DES FORMULES THEORIQUES

1°) Calcul simultané de $B' + B''$ et J

Nous savons que les branches $P(J)$ et $R(J)$ sont bien représentées par :

$$P(J) = v_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$R(J) = (v_0 - 2B') + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 +$$

On en déduit les quatre formules de combinaisons classiques [9]

$$(14) \quad B' = \frac{R(J) - P(J)}{4J + 2}$$

$$(16) \quad B' + B'' = \frac{R(J-1) - P(J)}{2J}$$

$$(15) \quad B'' = \frac{R(J-1) - P(J+1)}{4J + 2}$$

$$(17) \quad B' - B'' = \frac{2v_0 - P(J) - R(J-1)}{2J^2}$$

On connaît les raies $v_1, v_2, \dots, v_n$ d'une branche, et $v'_1, v'_2, \dots, v'_m$ de l'autre branche.

Un tableau :

J	v_i	v'_j
J+1	v_{i+1}	v'_{j+1}
.....		
J+n	v_{i+n}	v'_{j+n}

sera noté : $(J ; v_i ; v'_j)$ en identifiant ainsi le tableau à sa première ligne.

Quand on ne connaît pas la nature du système étudié, ne sachant pas notamment si les v_i ou v'_j sont des composants (P) ou (R), on se fixe arbitrairement la solution générale $(J ; P_i ; R_j)$.

Pour faire les calculs d'une manière complète, on étudie successivement $(1 ; P_2 ; R_2)$, $(1 ; P_2 ; R_3)$, $(1 ; P_2 ; R_4)$, etc , puis $(2 ; P_2 ; R_2)$, $(2 ; P_2 ; R_3)$, $(2 ; P_2 ; R_4)$, jusqu'à ce que l'application des formules de combinaisons donne des valeurs constantes pour B' et B'' .

Si l'on ne peut obtenir par ce procédé un tableau $(J ; P_i ; P_j)$, on recommence les calculs avec $(J ; R_i ; P_j)$, supposant ainsi que les raies v_i sont de nature R et les raies v'_j de nature P, en réinitialisant : $J = 1$, $i = 2$, et $j = 2$.

Cette méthode générale est d'application longue et suppose que l'on recommence tous les calculs à chaque nouvelle valeur de J attribuée à v_1 .

Nous nous proposons de lever cette difficulté en calculant les nombres quantiques J pour chaque combinaison $(P_i ; R_j)$ ou $(R_i ; P_j)$, au lieu de les faire varier systématiquement, et en déterminant d'une manière simple la constante $B'+B''$.

(14) et (15) peuvent encore s'écrire :

$$\frac{B''}{B'} = \frac{R(J-1) - P(J+1)}{R(J) - P(J)} ; \text{ écrivons } B'+B'' \text{ sous la forme : } B'+B'' = B' \left(1 + \frac{B''}{B'} \right).$$

$$\text{On en déduit : } \frac{R(J-1) - P(J)}{2J} = \frac{R(J) - P(J)}{4J + 2} \left[1 + \frac{R(J-1) - P(J+1)}{R(J) - P(J)} \right]$$

$$\text{soit : } J = \frac{R(J-1) - P(J)}{R(J) - R(J-1) - P(J+1) + P(J)} = \frac{R(J-1) - P(J)}{\Delta R(J-1) - \Delta P(J)}$$

$$\text{et : } B' + B'' = \frac{R(J-1) - P(J)}{2J} = \frac{\Delta R(J-1) - \Delta P(J)}{2}$$

$$B' + B'' = \frac{\Delta R(J-1) - \Delta P(J)}{2} \quad (18)$$

$$J = \frac{R(J-1) - P(J)}{2(B' + B'')} \quad (19)$$

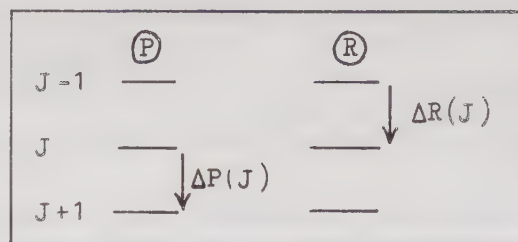


Figure 13

On conçoit dès lors l'intérêt de ces calculs : pour une attribution ($P_i ; R_j$) on calcule $B' + B''$ et J autant de fois qu'il existe de termes $\Delta R(J-1) - \Delta P(J)$. Si les termes $B' + B''$ restent constants, à un terme d'erreur près égal à $2\delta v$, et que J progresse de 1 quand on passe d'une raie à la suivante, la combinaison ($P_i ; R_j$) est correcte et l'on peut appliquer alors les formules de combinaisons classiques (14) et (15) pour évaluer $B' + B''$ d'une manière plus rigoureuse.

Les termes $\Delta R(J-1)$ et $\Delta P(J)$ doivent être calculés en valeur algébrique : $\Delta R(J-1) = R(J) - R(J-1)$, et $\Delta P(J) = P(J+1) - P(J)$.

Remarquons que la formule (18) est entachée de l'erreur $\frac{4\delta v}{2} = 2\delta v$.

Si $B' + B''$ est peu élevé, il faudra nécessairement utiliser une autre relation, du type formule de moyenne par exemple, pour calculer J d'une manière plus précise.

Nous verrons comment calculer simplement une valeur moyenne de $B' + B''$, sans connaître J , et comment on peut en déduire d'une manière très précise les différents nombres quantiques.

2°) Calcul de la valeur moyenne de $B'+B''$

La formule (18) peut encore s'écrire : $2(B'+B'') = \Delta R(J-1) - \Delta P(J)$.
Si l'on applique cette relation tout au long de la bande, on obtient le système suivant :

$$\begin{aligned}
 2(B'+B'') &= \boxed{-R(J-1)} + R(J) && + \boxed{P(J)} - P(J+1) \\
 &\quad - R(J) + R(J+1) && + P(J+1) - P(J+2) \\
 &= \dots\dots\dots \\
 &\doteq -R(J+n-3)+R(J+n-2) && + P(J+n-2)-P(J+n-1) \\
 &\quad -R(J+n-2)+\boxed{R(J+n-1)} && +P(J+n-1)-\boxed{P(J+n)}
 \end{aligned}$$

Soit $2(B'+B'')_{\text{moyen}} = -R(J-1) + P(J) + R(J+n-1) - P(J+n)$

$$(20) \quad (B'+B'')_{\text{moyen}} = \frac{[P(J) - R(J-1)] - [P(J+n) - R(J+n-1)]}{2n}$$

La figure 14 résume les opérations et les notations utilisées :

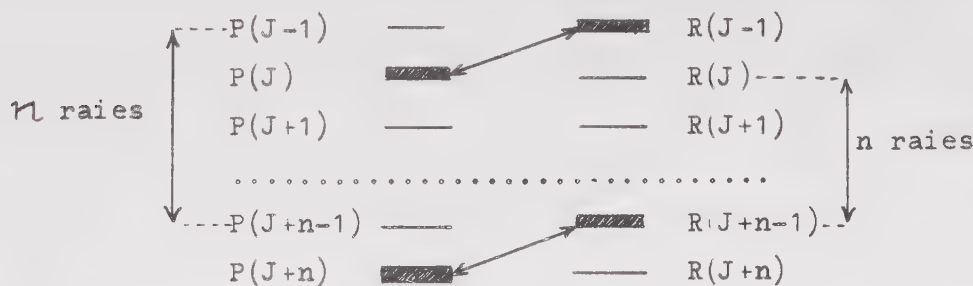


Figure 14

Cette formule est d'un emploi extrêmement simple et permet d'obtenir de très bons résultats, surtout si le nombre n est élevé.

L'erreur commise sur $(B'+B'')_m$ est alors égale à $\frac{2\delta v}{n}$, au lieu de $2\delta v$ avec $n = 1$ (formule 18).

Mais cette formule ne permet pas de constater l'invariance du terme $B'+B''$ calculé pour chaque couple $[\Delta R(J-1) ; \Delta P(J)]$ comme la formule 18.

3°) Calcul amélioré de J

Nous venons de calculer une valeur moyenne de $B'+B''$, pour une attribution $(P_i ; R_j)$ donnée. Nous allons alors nous servir de cette nouvelle valeur pour calculer J exprimé par la formule (19).

Désignons la valeur $2(B'+B'')$ moyen par B_m .

La première valeur calculée de J sera : $J_0 = \frac{R(J-1) - P(J)}{B_m}$, puis $J_1 = \frac{R(J) - P(J+1)}{B_m}$, $J_2 = \frac{R(J+1) - P(J+2)}{B_m}$, etc

Si ces valeurs calculées diffèrent l'une de l'autre de une unité, en moyenne, on est à peu près certain d'avoir une attribution $(P_i ; R_j)$ correcte.

On peut alors préciser davantage les valeurs J_i calculées, en établissant une formule de moyenne sur les nombres quantiques.

$$\text{On aura en effet : } \left\{ \begin{array}{l} J_0 = \frac{R(J-1) - P(J)}{B_m} \\ J_1 = \frac{R(J) - P(J+1)}{B_m} \\ \dots\dots\dots \\ J_{n-1} = \frac{R(J+n-2) - P(J+n-1)}{B_m} \\ J_n = \frac{R(J+n-1) - P(J+n)}{B_m} \end{array} \right. \quad (21)$$

$$\text{soit : } \sum_{i=0}^n J_i = \frac{1}{B_m} \left[\sum_{i=1}^{n+1} R(J+i) - \sum_{i=0}^n P(J+i) \right]$$

Pour l'attribution correcte $(P_i ; R_j)$, les J_i progressent de 1, et l'on doit avoir :

$$J_n = J_{n-1} + 1 = J_{n-2} + 2 = \dots\dots = J_0 + n$$

ou en fonction de J_n :

$$J_{n-1} = J_n - 1, J_{n-2} = J_n - 2, \dots\dots, J_0 = J_n - n$$

$$\sum_{i=0}^n J_i = (n+1)J_n - \sum_{i=1}^n i = (n+1)J_n - \frac{n(n+1)}{2}$$

$$J_n = \frac{\sum_{i=-1}^{n-1} R(J+i) - \sum_{i=0}^n P(J+i)}{2(B'+B'')_{\text{moyen}} (n+1)} + \frac{n}{2} \quad (22)$$

4°) Plan de recherches de $(B'+B'')$ et des nombres quantiques

On se fixe un tableau $(P_i ; R_j)$ ou $(R_i ; P_j)$.

- On effectue tous les calculs relatifs aux formules (18) et (19) qui fournissent déjà certains renseignements sur la valeur de $B'+B''$ et les valeurs de J .
- On calcule $(B'+B'')$ moyen par la formule (20).
- On détermine alors les valeurs améliorées de J en utilisant la relation (21) dans laquelle $B'+B''$ sera égal à $(B'+B'')$ moyen.
- On effectue ensuite les calculs définitifs de J par la formule (22).

La figure 15 montre une disposition possible des calculs.

$P(J)$	$\Delta P(J)$	$\Sigma P(J)$	$R(J)$	$\Delta R(J)$	$\Sigma R(J)$	$B'+B''$ (18)	J (19)	J (21)	J (22)	n
			R_1							
P_1	$P_2 - P_1$	P_1	R_2	$R_2 - R_1$	R_1	—				0
P_2	$P_3 - P_2$	$P_1 + P_2$	R_3	$R_3 - R_2$	$R_1 + R_2$	x	x	x	x	1
P_3	$P_4 - P_3$	$P_1 + P_2 + P_3$	R_4	$R_4 - R_3$	$R_1 + R_2 + R_3$	—				2
P_4	$P_5 - P_4$	$P_1 + P_2 + P_3 + P_4$	R_5	$R_5 - R_4$	$R_1 + R_2 + R_3 + R_4$	—				3

$(B'+B'')$ moyen

Figure 15

Cette disposition est particulièrement intéressante, car elle évite de nombreuses erreurs d'application dans les formules, les valeurs de $B'+B''$ et de J se calculant avec les éléments de la ligne correspondante.

Nous calculerons à titre d'exemple les valeurs des constantes et nombres quantiques indiquées d'une croix dans le tableau de la figure 15.

$$(B' + B'') = \frac{(R_3 - R_2) - (P_3 - P_2)}{2} \quad \text{formule (18)}$$

$$J = \frac{R_2 - P_2}{2(B' + B'')} \quad (19)$$

$$(B' + B'')_{\text{moyen}} = \frac{(P_1 - R_1) - (P_4 - R_4)}{2 \times 3} \quad (20)$$

$$J = \frac{R_2 - P_2}{2(B' + B'')_{\text{moyen}}} \quad (21)$$

$$J = \frac{(R_1 + R_2) - (P_1 + P_2)}{2 \times 2 \times (B' + B'')_{\text{moyen}}} + \frac{1}{2} \quad (22)$$

REMARQUE : Il est déconseillé d'appliquer directement la formule (22) car elle suppose déjà que J progresse bien de 1 quand on passe d'une raie à l'autre, ce qui n'est valable que pour un tableau $(R_i ; P_j)$ correct ; on ne peut s'assurer de cette progression par unité qu'en calculant (J) par les formules (19) et (21). Si $B' + B''$ est petit, on évitera la relation (19) en raison du terme d'erreur relatif à $B' + B''$, et l'on effectuera uniquement les calculs (18), (21) et (22).

Nous allons tester ces calculs sur de nombreuses applications, et nous montrerons que les résultats obtenus sont très satisfaisants et permettent d'appliquer systématiquement cette méthode en spectroscopie quand on ne connaît pas la valeur des nombres quantiques J et de la constante $B' + B''$. Notons que la précision de la règle à calcul est suffisante pour déterminer $J_{(19)}$, $J_{(21)}$ et $J_{(22)}$.

C - APPLICATIONS

Nous allons tester nos méthodes de calcul sur quelques systèmes bien connus, en étudiant notamment la structure fine de la bande fondamentale à 3460 Å de HCl [10], dont la constante $B'+B''$ est très élevée, à la bande $3883,4 \text{ Å}$ de CN [11], à la bande 4-11 du 4ème groupe positif de CO [12], à la bande verte 0-0 de BeO [13], à la bande 6-2 du système $D^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$ de N_2^+ [4].

Nous discuterons brièvement les résultats obtenus pour chaque système, en comparant les résultats obtenus par les méthodes classiques [formules de combinaisons (14) à (17)] aux résultats obtenus par la nouvelle méthode que nous venons d'exposer.

1 - Spectre d'absorption de HCl : Bande fondamentale à 3460 Å (Tableau VII)

Le système que nous nous proposons d'étudier est particulièrement intéressant, car il met en jeu les constantes de rotations très élevées et une expression analytique des branches (P) et (R) faisant intervenir des termes en J^3 , soit :

$$P(J) = 2885,88 - 20,562 J - 0,3030 J^2 - 0,0020 J^3$$

$$R(J) = 2885,88 + 20,562(J+1) - 0,3030(J+1)^2 - 0,0020(J+1)^3$$

Nous verrons que l'introduction de ce terme cubique en J^3 n'influence pas les résultats pour des valeurs de J peu élevées.

Le calcul des constantes intervenant dans le calcul théorique des raies P(J) et R(J) a été effectué par W-F COLBY [14]. Cet auteur a ainsi trouvé $B'+B'' = 20,562 \text{ cm}^{-1}$.

a) $B' + B''$

Les valeurs calculées à chaque couple de raies R(J) et P(J) sont en bon accord avec la valeur théorique. On constate cependant une légère

décroissance au fur et à mesure de l'augmentation de J, ce qui donne une idée sur l'expression analytique des branches R et P (terme en J^3 notamment).

b) $(B' + B'')$ moyen

La valeur $(B' + B'')$ moyen = $20,22 \text{ cm}^{-1}$ ne diffère que de 0,36 avec la valeur théorique, ce qui est très satisfaisant compte tenu du fait que nous n'avons jamais fait intervenir de termes cubiques dans nos calculs.

c) Calcul de $J_{(19)}$

La valeur de $B' + B''$ calculée diminuant quand J augmente, les valeurs de J calculées augmentent légèrement par rapport à l'arrondi quand on se déplace sur la branche. On note néanmoins que l'on suit parfaitement la progression par unité des valeurs calculées. Nous pouvons préciser ces valeurs par les formules (21) et (22), avec $B' + B'' = 20,22 \text{ cm}^{-1}$.

d) Calcul de $J_{(21)}$ et $J_{(22)}$

On constate que la valeur moyenne de $B' + B''$ compense les erreurs commises sur le calcul de $J_{(19)}$ par la première méthode. La progression par valeurs entières est encore plus nette.

La formule $J_{(22)}$ précise d'une manière définitive les valeurs de J.

L'attribution (P_i ; R_j) étant définie ainsi sans ambiguïté, on peut appliquer les formules de combinaisons classiques pour déterminer les constantes B' et B'' .

Structure fine de la bande 3460 Å de HCl

B' + B'' théorique = 20,562

TABLEAU VII

J théorique	P(J)	R(J)	B' + B''	J ₍₁₉₎	J ₍₂₁₎	J ₍₂₂₎
1	2865.09	2925.78				
2	43.56	44.89	20.55	2.00	2.03	2.03
3	21.49	63.24	20.57	2.99	3.04	3.04
4	797.78	80.90	20.32	4.07	4.09	4.06
5	75.79	97.78	20.32	5.05	5.07	5.06
6	52.03	3014.29	20.39	6.02	6.07	6.06
7	27.75	29.96	20.18	7.10	7.08	7.07
8	03.06	44.88	20.12	8.12	8.08	8.07
9	677.73	59.07	20.92	8.75	9.05	9.07
10	51.97	72.76	19.61	10.38	10.07	10.07
11	25.75	85.62	19.80	11.29	11.15	11.07
12	599.00					

(B' + B'') moyen
= 20.22

2 - Bande 3883,4 Å de CN (Tableau VIII)

La valeur de $B' + B''$ déterminée pour ce système correspond exactement à la valeur théorique $3,848 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs calculées J sont d'une très bonne précision, dès le calcul de $J_{(19)}$.

On note que l'absence d'une raie $R(J)$, ou d'une raie $P(J)$, supprime deux déterminations de $B' + B''$.

3 - Bande 4-11 de CO (Tableau IX)

La valeur moyenne de $B' + B''$ ainsi trouvée est supérieure d'environ $0,02 \text{ cm}^{-1}$ à la valeur théorique. Quand on effectue les calculs de $J_{(22)}$, on suit très bien la progression des nombres quantiques, en notant toutefois que les valeurs trouvées sont légèrement inférieures aux nombres entiers. Cette remarque permet d'affirmer que la valeur $B' + B''$ moyenne calculée est trop élevée.

4 - Bande 0-0 de BeO (Tableau X)

Dans ce système, au contraire, la valeur $B' + B''$ moyenne est inférieure à la valeur théorique : les nombres quantiques J sont pratiquement toujours supérieurs aux nombres entiers (à l'exception de la valeur 3,96).

Une simple lecture du tableau des mesures permet immédiatement de dire dans quel sens doit s'effectuer la correction à faire sur la valeur $B' + B''$.

Bande 3883,4 Å de CN

B' + B'' théorique = 3,848

TABLEAU VIII

J théorique	P(J)	R(J)	B' + B''	J ₍₁₉₎	J ₍₂₁₎	J ₍₂₂₎
1	25794.03	25805.80				
2	90.41	10.01	3.86	1.99	2.00	2.00
3	86.90	14.23	3.78	3.05	3.00	3.00
4	83.53	18.77	3.86	3.97	3.99	4.00
5	80.32					5.00
6	77.19	28.06				
7	74.23	33.02	3.92	6.86	7.00	7.00
8	71.35	37.97	3.79	8.18	8.07	8.02
9	68.72	43.13	3.86	8.97	9.01	9.02
10	66.16	48.40	3.84	10.00	10.00	10.02
11	63.75	53.77	3.84	11.01	11.01	11.02
12	61.47	59.28	3.82	12.08	12.01	12.02
13	52.29	64.90	3.83	13.12	13.08	13.00
14	57.26	70.60	3.82	14.08	14.00	14.02
15	55.39	76.69	3.78	15.23	14.99	15.02
16	53.47	82.73	4.00	15.40	16.04	16.02
17	51.98	88.91	3.76	17.38	17.02	17.02
18	50.52	95.22	3.82	18.11	18.01	18.02
19	49.19	901.63	3.82	19.11	19.01	19.01

(B' + B'') moyen
= 3,84

Bande 4-11 du 4ème groupe positif de CO

$$\underline{B' + B'' \text{ théorique} = 3,226}$$

TABLEAU IX

J théorique	P(J)	R(J)	B' + B''	J (19)	J (21)	J (22)
1		48340.94				
2	48328.58	342.87	3.18	1.94	1.90	1.90
3	324.14	345.16	3.79	2.46	2.87	2.90
4	318.84	346.38	3.38	3.89	4.05	3.95
5	313.30	347.17	3.16	5.22	5.09	4.99
6	307.76	347.17	3.03	6.49	6.06	6.01
7	301.69	347.17	3.28	6.93	7.01	7.01
8	295.13	346.38	3.21	8.09	8.01	8.01
9	287.91	345.16	3.03	9.63	9.00	9.08
10	280.62	344.02	3.34	9.66	9.95	10.00
11	272.80	341.85	3.09	11.50	10.97	11.00
12	264.44	339.63	3.16	12.24	11.94	12.00
13	255.90	337.06	3.33	12.55	12.89	12.99
14	246.66	333.95	3.29	14.14	14.35	13.99
15	237.16	330.31	3.25	14.86	14.90	14.99
16	227.01	326.15	3.18	16.21	15.90	15.98
17	216.48	321.71	3.19	17.18	16.91	16.98
18	205.66	316.73	3.13	18.50	17.87	17.97
19	194.41	311.67	3.22	18.99	18.87	18.97
20	182.51	306.18				
			(B' + B'') moyen			
			= 3,24			

Bande verte 0-0 de BeO

$B' + B''$ théorique = 3,209

TABLEAU X

J théorique	P(J)	R(J)	$B' + B''$	J (19)	J (21)	J (22)
1	21193.25	21202.88	3.21			
2	89.97	5.74	3.21	2.01	2.02	2.02
3	86.41	8.52	3.26	3.01	3.07	3.02
4	82.66	11.12	3.19	3.97	3.96	4.03
5	78.88	13.58	3.26	4.94	5.04	5.03
6	74.82	15.58	3.08	6.29	6.06	6.04
7	70.65	17.71	3.21	7.01	7.04	7.04
8	66.35	19.65	3.18	8.07	8.03	8.04
9	61.93	21.43	3.21	8.99	9.03	9.04
10	57.28	23.12	3.20	10.02	10.04	10.04
11	52.57	24.62	3.18	11.09	11.04	11.04
12	47.70	25.92	3.20	12.02	12.04	12.04
13	42.69	27.23	3.23	12.88	13.02	13.04
14	37.53	28.40	3.24	13.84	14.04	14.04
15	32.22	29.34	3.20	15.02	15.05	15.04
16	26.75	30.08	3.24	15.83	16.06	16.04
17	21.01	30.67	3.10	17.59	17.07	17.04
18	15.39	30.94	3.13	18.41	18.04	18.04
19	9.40					19.04

$(B' + B'')$ moyen
= 3,194

5 - Bande 6-2 de N_2^+ (Tableaux XI et XII)

Nous avons établi pour cette bande deux séries de calculs, en montrant notamment comment une attribution incorrecte (P_i ; R_j) peut être immédiatement décelée.

a) Tableau XI

La répartition (P_i ; R_j) est correcte. Les valeurs de $B' + B''$ sont bien stabilisées (à l'exception de la valeur 3.1) et la valeur moyenne est tout à fait conforme à la valeur théorique $B' + B'' = 2.681$.

Cet exemple est d'ailleurs intéressant, car il montre la généralité de notre méthode : les nombres quantiques J sont ici demi entiers, et les calculs font apparaître les valeurs demi entières dès l'application de la formule (21).

b) Tableau XII

Nous avons décalé d'une raie la branche R par rapport à la branche P, en mettant en regard les raies 43905,9 et 43914,8 cm^{-1} .

Les calculs relatifs à $B' + B''$ mettent immédiatement en évidence l'inexactitude du tableau, puisque l'on trouve $1.4 \leq B' + B'' \leq 2.5 \text{ cm}^{-1}$.

La colonne $J_{(19)}$ donne une variation très irrégulière des nombres quantiques, due aux valeurs erronées de $B' + B''$.

Les colonnes $J_{(21)}$ et $J_{(22)}$ donnent, par contre, des résultats relativement cohérents : cela est dû au fait que $B' + B''$ est égal à sa valeur moyenne.

Bande 6-2 de N_2^+

$(B' + B'')$ théorique = 2,68 cm^{-1}

TABLEAU XI

J théorique	$P_1(J)$	$R_1(J)$	$(B' + B'')$	J (19)	J (21)	J (22)
2,5	43905.9	43917.1				
3,5	43899.3	14.8	2.54	3.06	3.38	3.38
4,5	91.2	09.5	2.35	5.02	4.48	4.35
5,5	81.2	02.5	2.50	6.15	5.37	5.41
6,5	69.7	896.0	3.10	5.30	6.24	6.37
7,5	56.9	87.2	2.55	7.67	7.43	7.38
8,5	43.0	76.8	2.60	8.50	8.39	8.38
9,5	27.4	65.0	2.65	9.32	9.37	9.38
10,5	10.3	52.2	2.70	10.13	10.38	10.38
11,5	792.1	37.6	2.80	10.73	11.40	11.38
12,5	71.9	21.4	2.90	11.32	12.46	12.39
13,5	50.9	04.1	2.65	13.30	13.38	13.39
14,5	28.5	785.5	2.80	13.53	14.38	14.40
15,5	04.1	65.2	2.50	16.28	15.45	15.40
16,5	678.8	44.2	2.85	15.16	16.40	16.40
17,5	52.1	21.2	2.80	16.45	17.49	17.40
18,5	23.5	696.5	2.40	20.35	18.54	18.41
19,5	594.0	70.5	2.55	20.09	19.45	19.41
20,5	62.9	11.3	2.80	19.21	20.42	20.41
21,5	36.7	15.0	2.55	22.19	21.48	21.42
22,5	496.7	187.1	2.10	25.71	22.45	22.42
23,5	61.6	53.5	3.10	19.82	22.89	23.41
24,5	24.2	20.6	2.30	28.06	24.50	24.42
25,5	126.1	126.1	2.70	24.75	25.37	25.41
26,5	47.2	50.2	2.50	27.82	26.40	26.41
27,5	06.1	13.1	2.70	26.68	27.35	27.41
28,5	263.8	344.8				28.54

$(B' + B'')$ moyen
= 2,634 cm^{-1}

Bande 6-2 de N_2^+

Exemple d'attribution (P_i ; R_j) incorrecte

$$(B' + B'')_{\text{moyen}} = 1,90 \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU XII

J théorique de P(J)	P(J)	R(J)	$B' + B''$	J (19)	J (21)	J (22)
2.5	43 905.9	43 914.8				
3.5	899.3	909.5	1.40	5.55	4.09	4.09
4.5	891.2	902.6	1.55	5.90	4.81	4.95
5.5	881.2	896.0	2.45	4.37	3.33	5.84
6.5	869.7	887.2	2.00	6.57	6.91	6.86
7.5	856.9	876.8	1.75	8.66	7.97	7.88
8.5	843.0	865.0	1.90	8.89	8.89	8.88
9.5	827.4	852.2	2.15	8.74	9.89	9.89
10.5	810.3	837.6	1.80	11.64	11.03	10.90
11.5	792.1	821.4	2.50	9.10	11.97	11.91
12.5	771.9	804.3	1.95	12.69	13.02	12.92
13.5	750.9	785.5	1.80	14.83	14.05	13.93
14.5	728.5	765.2	2.05	13.90	14.99	14.94
15.5	704.1	744.2	2.15	14.21	16.08	15.95
16.5	678.8	721.2	1.85	17.67	17.20	16.97
17.5	652.1	696.5	1.95	17.72	18.18	17.98
18.5	623.5	670.5	1.75	20.86	19.21	19.00
19.5	594.0	643.9	2.25	17.00	20.13	20.00
20.5	562.9	615.0	1.65	24.54	21.31	21.02
21.5	530.7	584.5	1.75	24.08	22.18	22.03
22.5	496.7	553.5	2.55	17.21	23.09	23.03
23.5	461.6	520.6	2.15	21.37	24.18	24.04
24.5	424.4	486.3	1.60	30.06	25.31	25.05
25.5	386.9	450.2	1.80	27.61	26.15	26.06
26.5	347.2	413.1	2.00	26.75	28.16	27.06
27.5	306.1	374.8				28.06

D - CONCLUSIONS

Nous avons établi un certain nombre de formules permettant d'établir pratiquement sans erreur le tableau $(J ; P_i ; R_j)$, et donnant une valeur moyenne $(B' + B'')_m$ très satisfaisante.

L'ensemble des relations proposées permet l'établissement d'une méthode cohérente de recherche, l'exactitude du tableau $(R ; P_i ; R_j)$ étant essentiellement prouvée par les valeurs constantes $B' + B''$ calculées pour chaque couple de valeurs $(P_i ; R_j)$ et par la progression des nombres quantiques J . Si les valeurs de $B' + B''$ restent au même ordre de grandeur pour chaque ligne de calcul, au terme d'erreur $2\delta v$ près, et que les valeurs de J progressent d'une unité en moyenne, on peut déterminer $(B' + B'')_m$ et en déduire d'une manière plus précise les nombres quantiques.

L'intérêt de la méthode que nous venons d'établir peut se résumer ainsi :

- calcul direct de $B' + B''$ à partir des données purement expérimentales
- calcul direct des nombres quantiques.

Ce procédé présente l'avantage, par rapport à la méthode classique, de supprimer toute hypothèse relative à J pour l'établissement du tableau $(J ; P_i ; R_j)$.

Signalons, enfin, une difficulté qui peut se présenter avec des constantes B' et B'' peu élevées : il sera très difficile de dire avec certitude si les valeurs calculées $B' + B''$ restent constantes, surtout si les termes d'erreurs sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées. On recherchera alors directement $(B' + B'')_m$ à l'aide de la formule (20) et l'on calculera uniquement les éléments des colonnes (J_{21}) et (J_{22}) . La validité du tableau $(J ; P_i ; R_j)$ ne sera testée que par comparaison des valeurs de J entre elles.

Tous les calculs que nous avons proposés supposent la connaissance d'une branche P [et] d'une branche R ; nous étudierons dans le chapitre suivant le problème de la branche unique.

CHAPITRE II : CALCUL DES CONSTANTES DE ROTATION ET ATTRIBUTION
DES NOMBRES QUANTIQUES DANS LE CAS D'UNE BANDE
NE COMPORTANT QU'UNE BRANCHE RESOLUE

A - FORMULES THEORIQUES

I - INTRODUCTION

Nous avons établi un certain nombre de procédés permettant d'attribuer d'une façon satisfaisante les nombres quantiques J . Nous avons pu appliquer systématiquement ces résultats à condition de connaître simultanément une branche R et une branche P . Nous nous proposons d'établir, dans ce chapitre, une méthode générale permettant de calculer les constantes de rotation et les nombres quantiques quand on ne dispose que d'une seule branche R , P ou Q .

Quand la différence des constantes de rotation ($B' - B''$) est peu élevée, les raies spectrales sont très rapprochées, il devient difficile d'effectuer des mesures près de l'arête, et la détermination des nombres quantiques devient très délicate.

Les méthodes classiques de résolution sont longues à appliquer et s'effectuent souvent par tâtonnements successifs.

Nous avons été amenés à rechercher des solutions à ce problème d'une façon systématique, à la seule condition de connaître ν_0 d'une manière approchée.

Pour résoudre intégralement une branche, il faut déterminer $B' + B''$, $B' - B''$ et J , ou ν_H , $B' + B''$ et $B' - B''$.

Reprenons l'équation : $v(m) = a + bm + cm^2$. Cette égalité comporte une variable indépendante, $c = B' - B''$, qui est une caractéristique de la branche étudiée que l'on peut facilement déterminer.

Par contre, les valeurs de a et b sont liées. Attribuer arbitrairement à m une valeur m_0 définit un couple de valeurs a_0, b_0 .

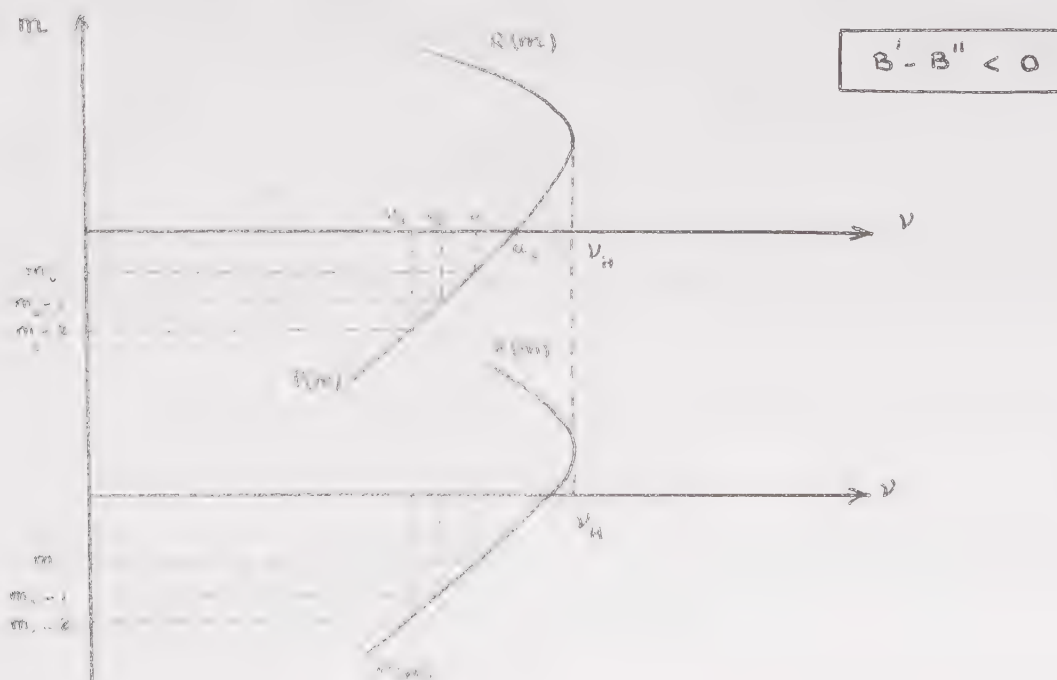
La branche étudiée a pour composantes $v_1(m), v_2(m+1), v_3(m+2), \text{etc...}$, m étant inconnu.

Dire que $m = m_0$ revient à rechercher a_0 et b_0 tels que la branche soit bien représentée par $v(m) = a_0 + b_0 m + cm^2$.

m étant inconnu, il est impossible de déterminer à priori les valeurs a_0, b_0 . Les seuls critères qui puissent intervenir pour lever partiellement cette difficulté sont :

- m doit progresser d'une unité quand on passe d'une raie $v(m)$ à la suivante $v(m+1)$.
- v_0 est compris dans un intervalle $(v_0)_{\text{estimé}} \pm \Delta v_0$.

Seules quelques valeurs de m seront possibles dans l'intervalle ainsi défini. Nous pouvons résumer ainsi le problème dans la figure 16.



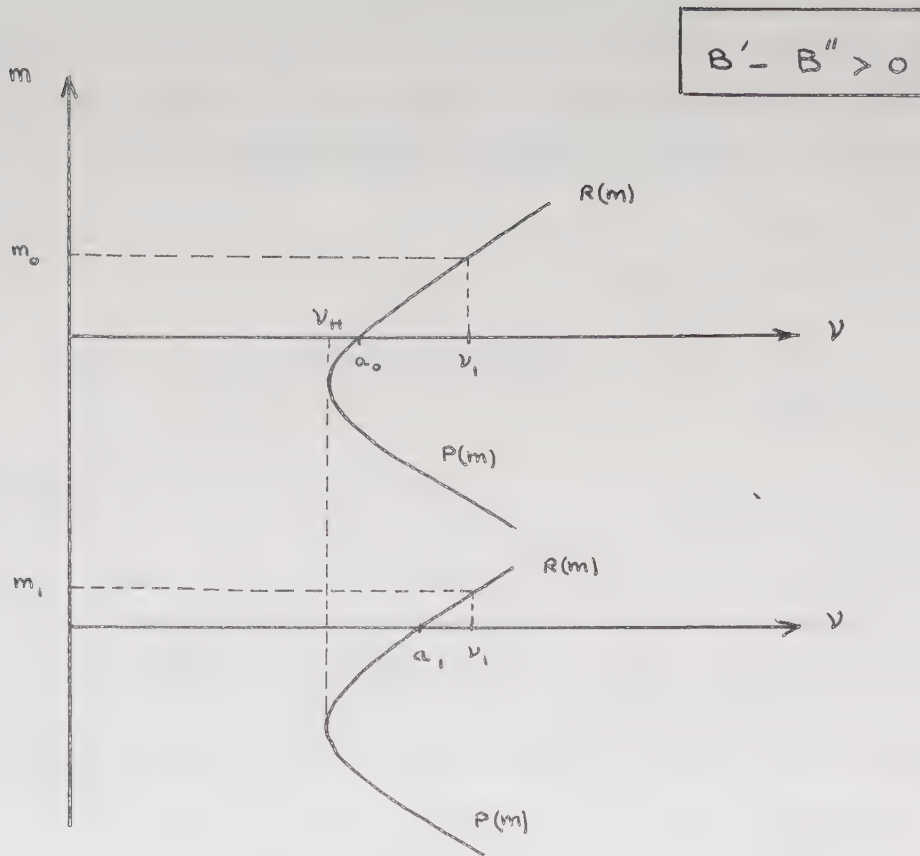


Figure 16

Ces schémas montrent l'indétermination due au terme constant. Changer la valeur de m relative à la raie v_1 revient à tradater l'axe des v , donc à changer a et b .

Nous voyons, par contre, que l'extremum v_H de la fonction $v(m)$ reste fixe, et est absolument indépendant des valeurs de m . Il nous a semblé intéressant de rechercher la position v_H à partir des données purement expérimentales, le problème étant certainement résoluble puisque v_H est indépendant de la position de l'axe des v .

Nous décomposerons notre exposé en deux parties :

- Etablissement d'une forme analytique nouvelle pour déterminer $v(m)$.
Nous déduirons de cette relation des formules d'application très simple, pour déterminer les constantes de rotation.
- Etablissement de formules de contrôle pour tester les résultats obtenus.

Le problème ainsi posé se réduit finalement à la détermination des coefficients d'un polynôme du 2ème degré dont on connaît les valeurs $v(m)$ sans que m soit précisé. Il est logique d'utiliser pour cela les résultats de calcul numérique relatifs aux fonctions tabulées, faisant intervenir les différences premières et secondes qui sont les seuls éléments dont nous disposons pratiquement.

La formule d'interpolation de Newton va nous permettre d'obtenir les résultats désirés.

II - APPLICATION D'UNE FORMULE D'INTERPOLATION A LA SPECTROSCOPIE

1°) Formule théorique

Soit une fonction $f(x)$ tabulée pour des valeurs $x_0, x_1, \dots, x_n$ de la variable x . Les variables x_i sont espacées régulièrement et telles que $x_{i+1} - x_i = h = \text{constante}$, où h est > 0 .

Aux valeurs $x_0, \dots, x_n$ correspondent respectivement les données $f_0, f_1, \dots, f_n$ de la fonction.

La formule de Newton, [15], exprime l'équation $f(x)$ pour une valeur quelconque de x , telle que $x_0 \leq x \leq x_n$.

$$f(x) = f(x_0) + \frac{x-x_0}{h} \Delta f(x_0) + \left(\frac{x-x_0}{h}\right)\left(\frac{x-x_0}{h} - 1\right) \frac{\Delta^2}{2!} f(x_0) + \dots$$

$$\dots + \left(\frac{x-x_0}{h}\right)\left(\frac{x-x_0}{h} - 1\right) \dots \left(\frac{x-x_0}{h} - n+1\right) \frac{\Delta^{[n]} f(x_0)}{n!}$$

Cette relation exprime le polynôme $f(x)$ qui prend exactement les $n+1$ valeurs $f_0, \dots, f_n$ de la fonction. Ce polynôme est de degré n , avec :

$$\Delta f(x_0) = f_1 - f_0$$

$$\Delta^2 f(x_0) = f_2 - 2f_1 + f_0$$

etc

Nous pouvons appliquer cette relation aux valeurs expérimentales $v_1, \dots, v_n$, caractérisant les composantes d'une branche.

2°) Application au calcul des constantes d'une branche

a) Calcul de v_0 , $B' + B''$ et $B' - B''$

Les nombres d'onde $v(m)$ pourront alors s'exprimer en fonction des différences premières et secondes, en limitant le développement du polynôme au 2ème degré, puisque nous nous plaçons toujours dans le cas d'une représentation parabolique. Nous utiliserons alors le tableau ci-dessous pour former notre expression.

$v(m)$	$v(m_0)$	$v(m_0 \pm h)$	$v(m_0 \pm 2h)$
m	m_0	$m_0 \pm h$	$m_0 \pm 2h$

Nous nous limitons au deuxième degré dans le développement puisque nous supposons toujours que les différences secondes sont constantes (c'est-à-dire : $\Delta^{(n)} f(x_0) = 0$ pour $n \geq 3$).

Ecrire $m_0 \pm h$ regroupe les deux possibilités :

$$m_0 + h \Rightarrow \text{Branche R ou Q } (m_0 > 0)$$

$$m_0 - h \Rightarrow \text{Branche P } (m_0 < 0)$$

$$v(m) = v(m_0) + \frac{m-m_0}{h} \Delta v(m_0) + \left(\frac{m-m_0}{h}\right)\left(\frac{m-m_0}{h} - 1\right) \frac{\Delta^2 v(m_0)}{2}$$

$$\text{avec } \Delta v(m_0) = \Delta = v(m_0 + h) - v(m_0)$$

$$\Delta^2 v(m_0) = \Delta^2 = v(m_0 + 2h) - 2v(m_0 + h) + v(m_0)$$

h est alors choisi de telle façon que les raies $v(m_0)$ et $v(m_0 + 2h)$ soient les plus éloignées possibles.

Si l'on développe l'expression $v(m)$ ainsi établie, suivant les puissances de m , on obtient :

$$v(m) = \left[v(m_0) + m_0 \left[h(B' - B'') - \frac{\Delta}{h} \right] + m_0^2 (B' - B'') \right] + m \left[\frac{\Delta}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'') \right] + m^2 (B' - B'') \quad (23)$$

$$\text{où } B' - B'' = \frac{\Delta^2}{2h^2}$$

Si l'on identifie à l'équation classique $v = a + bm + cm^2$, on obtient immédiatement :

$$a = v_0 = v(m_0) + m_0 \left[h(B' - B'') - \frac{\Delta}{h} \right] + m_0^2 (B' - B'')$$

$$b = \frac{\Delta}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'')$$

$$c = B' - B'' = \frac{\Delta^2}{2h^2} \quad \left[\text{c'est la raison pour laquelle nous avons directement substitué } \frac{\Delta^2}{2h^2} \text{ par } B' - B'' \text{ dans l'équation (23)} \right]$$

Suivant la nature de la branche étudiée, nous aurons :

$$\frac{\Delta}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'') = \begin{cases} B' + B'' \text{ avec } m_0 = -J_0 \text{ pour une branche P} \\ B' + B'' \text{ avec } m_0 = J_0 + 1 \text{ pour une branche R} \\ B' - B'' \text{ avec } m_0 = J_0 \text{ pour une branche Q.} \end{cases}$$

b) Calcul de v_H

Nous savons que l'arête v_H peut être calculée en dérivant par rapport à m l'équation $v(m) = a + bm + cm^2$ pour en déterminer l'extremum.

$$\text{Pour des branches R(m) et P(m), on obtient } v_H - v_0 = - \frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} .$$

$$\text{Pour une branche Q(m), on a : } (v_H)_Q - v_0 = - \frac{(B' - B'')}{4} .$$

$$\text{D'une façon générale, } v_H - a = - \frac{b^2}{4c} .$$

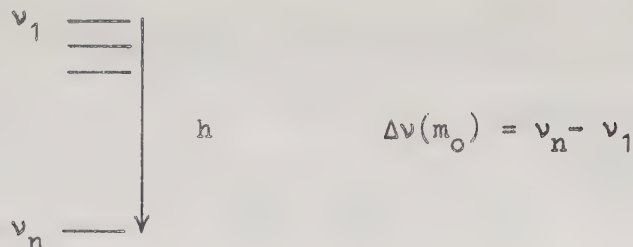
a , b et c sont calculés, a et b dépendant de m_0 . Si nous remplaçons a , b et c par les valeurs précédemment définies, nous obtenons l'expression indépendante de m_0 :

$$v_H = v(m_0) + \frac{\Delta v(m_0)}{2} \left[1 - \frac{\Delta v(m_0)}{2h^2(B' - B'')} \right] - \frac{h^2}{4} (B' - B'') \quad (24)$$

Notons que le choix de h est maintenant beaucoup moins restrictif ; $B' - B''$ étant calculé, il n'y a plus besoin de scinder la branche en deux parties $v(m_0)$; $v(m_0 + h)$ et $v(m_0 + h)$; $v(m_0 + 2h)$.

Nous pouvons étendre directement h à l'ensemble de la branche, c'est-à-dire que l'on peut prendre pour h le nombre d'intervalles séparant la

première raie de la dernière, soit :



$$\Delta v(m_0) = v_n - v_1$$

Cette formule est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de préciser la nature des branches étudiées.

Si l'on est en présence de deux ou trois branches dans un système de rotation donné, on calcule systématiquement la valeur v_H relative à chacune d'entre elles. Si l'on trouve (au terme d'erreur près que nous préciserons) une même valeur calculée de v_H pour deux de celles-ci, on peut affirmer que l'on est en présence d'une branche R et d'une branche P puisqu'elles convergent toutes deux vers une même limite.

Pour une branche Q, nous avons vu que $(v_H)_Q - v_0 = -\frac{(B'-B'')}{4}$; $(v_H)_Q$ représente pratiquement v_0 dans la plupart des cas, tout au moins pour les faibles valeurs de $B'-B''$. Cette valeur étant généralement sensiblement différente de l'arête v_H relative aux branches R et P, nous nous trouvons en présence d'un moyen d'identification particulièrement utile.

Signalons que ce mode de détermination de v_H a trouvé récemment une application intéressante dans le laboratoire de spectroscopie de Lyon.

3°) Précision

a) Erreur absolue commise sur le terme $B'-B''$

Nous avons vu que $B'-B'' = \frac{v(m_0+2h) - 2v(m_0+h) + v(m_0)}{2h^2}$; l'erreur absolue est de l'ordre de $\frac{4\delta v}{2h^2} = 2 \frac{\delta v}{h^2}$, précision assez remarquable, compte tenu de la rapidité du calcul.

Pour une valeur $\delta v = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ par exemple, h étant égal à 20, nous aurons $(B'-B'') = \frac{0.6}{400}$, soit : $\frac{1.5}{1000}$.

La précision augmente très rapidement avec h , mais on est malheureusement limité par le nombre de raies dont on dispose.

b) Erreur absolue commise sur $(B' + B'')$

Dans le cas des branches R et P, $B' + B'' = \frac{\Delta v(m_0)}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'')$. Comme $B' - B''$ a pu être déterminé par un procédé quelconque, sans utiliser forcément par exemple un calcul du type : $B' - B'' = \frac{\Delta^2 v(m_0)}{2h^2}$, nous n'avons pas à proprement parler d'erreurs liées.

$$\text{Soit } \Delta(B' + B'') = \frac{2\delta v}{h} + |2m_0 + h| \Delta(B' - B'').$$

Si nous reprenons l'exemple précédent avec $h = 20$ et $\delta v = 0.3 \text{ cm}^{-1}$, on obtient : $\Delta(B' + B'') \neq 0.1 \text{ cm}^{-1}$ avec $m_0 = 10$.

Cette erreur, assez importante quand δv est élevé, permet néanmoins une approximation satisfaisante dans une première série de calculs.

c) Erreur absolue commise sur v_H

Nous n'effectuerons ici qu'un calcul approché, en supposant également l'erreur commise sur $(B' - B'')$ indépendante des raies intervenant dans le calcul de v_H .

$$dv_H = dv(m_0) \left[1 + \frac{\Delta v(m_0)}{h^2(B' - B'')} \right] + dv(m_0 + h) \left[1 - \frac{\Delta v(m_0)}{h^2(B' - B'')} \right] + d(B' - B'') \left[\frac{[\Delta v(m_0)]^2}{h^2(B' - B'')} - \frac{h^2}{2} \right]$$

d'où l'incertitude absolue en remplaçant les crochets par les modules.

On obtient ainsi $\Delta v_H \neq 0.6 \text{ cm}^{-1}$, en prenant à titre d'exemple $\delta v = 0.3 \text{ cm}^{-1}$; $B' - B'' = 0.5 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta(B' - B'') = 10^{-3}$; $\Delta v(m_0) = 100$, et $h = 20$.

L'erreur due au terme $\Delta(B' - B'') \left| \frac{[\Delta v(m_0)]^2}{h^2(B' - B'')} - \frac{h^2}{2} \right|$ est pratiquement négligeable.

III - APPLICATION AU CALCUL DES NOMBRES QUANTIQUES

Nous avons trouvé une expression de v_0 de la forme :

$$v_0 = v(m_0) + m_0 \left[h(B' - B'') - \frac{\Delta v(m_0)}{h} \right] + m_0^2 (B' - B'')$$

Cette expression est à double emploi. Si l'on veut confirmer une hypothèse faite sur m_0 , elle peut servir de vérification de v_0 . Inversement, elle permet de calculer m_0 quand on a une idée de l'ordre de grandeur de v_0 .

$$[v(m_0) - v_0] + [h(B' - B'') - \frac{\Delta v(m_0)}{h}]m_0 + (B' - B'')m_0^2 = 0$$

cette équation admet pour racines :

$$(m_0)_{1,2} = \frac{[\frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'')] \pm \sqrt{[\frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'')]^2 - 4(B' - B'')[v(m_0) - v_0]}}{2(B' - B'')} \quad (25)$$

Du point de vue physique, une seule solution est acceptable, pour une branche déterminée. La condition $v(m_0) = v_0$ pour $m_0 = 0$ permet d'écrire :

$$0 = [\frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'')] \pm | \frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'') |$$

si $\frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'')$ est > 0 , on prend le signe -

si $\frac{\Delta v(m_0)}{h} - h(B' - B'')$ est < 0 , on prend le signe +

On n'omettra pas de prendre $h < 0$ pour une branche P puisque m_0 est < 0 .

Quand v_0 est connu, même d'une manière approchée, on pourra calculer, par cette relation, toutes les valeurs possibles de m_0 dans l'intervalle $(v_0)_{\text{estimé}} \pm \Delta v_0$.

Mais, pour une valeur de v_0 , on calcule une valeur m_0 entachée d'une erreur Δm_0 qui peut être supérieure à l'unité. Il est nécessaire d'effectuer des contrôles et d'établir des formules de vérification pour déterminer m_0 sans ambiguïté.

B - FORMULES DE VERIFICATION

I - FORMULES DE COMBINAISON AVEC MULTIPLE DE m

1°) Formule théorique

Après avoir donné à $v(m)$ une nouvelle expression analytique paramétrique, nous allons utiliser à nouveau la formule classique (2) :

$$v(m) = a + bm + cm^2$$

sans d'ailleurs préciser davantage la nature de la branche. Nous allons établir des formules de combinaison relatives à une même branche, utilisables de la même façon que celles utilisées dans le cas des branches R et P, R et Q, ou P et Q.

Soit hm un multiple de m , où h est positif et > 1 .

$$v(hm) = a + bhm + ch^2m^2 \quad (26)$$

On voit ainsi immédiatement l'intérêt de cette relation par rapport aux relations du type : $v(m+h) = a + b(m+h) + c(m+h)^2$.

En multipliant $v(m)$ par h dans l'équation (2), on peut faire disparaître le terme bhm , alors qu'une combinaison entre $v(m)$ et $v(m+h)$ laisse toujours apparaître b .

$$hv(m) = ha + bhm + chm^2 \quad (27)$$

En soustrayant membre à membre les équations (27) et (26), on obtient aisément :

$$m^2 = \frac{v(hm) - hv(m) + (h-1)a}{h(h-1)(B' - B'')} \quad (28)$$

2°) Application

La valeur la plus courante que l'on puisse attribuer à h est $h = 2$, soit :

$$m^2 = \frac{v(2m) + a - 2v(m)}{2(B' - B'')} \quad (29)$$

On conçoit très bien qu'il ne soit pas possible d'utiliser directement cette relation pour calculer m , puisque $v(2m)$ et $v(m)$ dépendent précisément de m . Mais pour une valeur m_0 calculée à partir de la relation (25), on a $v(m)$ et l'on recherche dans la branche la raie $v(2m)$.

Si l'on obtient notamment $m = 10.2$ dans un calcul faisant intervenir la formule (25), et que l'on effectue l'arrondi à $m = 10$, on recalculera m^2 par la formule (29). On devra trouver ainsi $m^2 \# 100 \# \frac{v(20) - 2v(10) + a}{2(B^I - B^{II})}$.

Si le résultat est trop différent de cette valeur, l'hypothèse $m = 10$ est incorrecte et l'on recommence le calcul de m^2 à partir de $v(11)$ et $v(22)$ par exemple.

II - FORMULE DE COMBINAISON AVEC UN SOUS-MULTIPLE DE m

1°) Formule théorique

Si l'on effectue les mêmes calculs à partir d'un sous-multiple $\frac{m}{h}$, on écrira la relation : $v(\frac{m}{h}) = a + b \frac{m}{h} + c \frac{m^2}{h^2}$.

Une combinaison de cette relation avec $v(m) = a + bm + cm^2$ conduit, comme précédemment, à une nouvelle détermination de m^2 :

$$m^2 = \frac{h}{h-1} \frac{v(m) - hv(\frac{m}{h}) + (h-1)a}{B^I - B^{II}} \quad (30)$$

2°) Application au calcul de v_0

Cette détermination de m^2 ne présente pas un intérêt direct puisque l'erreur absolue commise dans le calcul est beaucoup plus importante que la précédente.

Mais si nous égalons, en conservant la même valeur de h , les deux valeurs de m^2 obtenues par les relations (28) et (30), nous obtenons ainsi une valeur possible de $v_0 = a$, soit :

$$v(hm) - hv(m) + (h-1)v_0 = h^2(h-1)v_0 - h^3v(\frac{m}{h}) + h^2v(m)$$

$$v_0 = \frac{v(mh) - h(h+1)v(m) + h^3 v(\frac{m}{h})}{(h-1)(h^2-1)} \quad (31)$$

Cette formule donne ainsi directement les seules valeurs possibles de v_0 suivant les valeurs de m attribuées à une raie $v(m)$.

Pour $h = 2$, on aura par exemple $v_0 = \frac{v(2m) - 6v(m) + 8v(\frac{m}{2})}{3}$.

La précision obtenue est assez intéressante, puisqu'elle n'est que de $5 \delta v$. Notons également qu'elle supprime l'intervention de m dans les calculs, m n'apparaissant que sous une forme indirecte avec $v(m)$, $v(hm)$ et $v(\frac{m}{h})$.

De même, $(B'-B'')$ n'intervient plus. Ce calcul s'effectue à partir de données purement expérimentales et présente donc un intérêt certain par rapport à la relation : $v_0 = v(m_0) + m_0 [h(B'-B'') - \frac{\Delta v(m_0)}{h}] + m_0^2 (B'-B'')$. Par contre, on est plus limité dans son application puisque l'on doit disposer des trois données : $v(mh)$, $v(h)$ et $v(\frac{m}{h})$.

C - APPLICATIONS

Nous venons d'établir une méthode générale de recherche des constantes de rotation et d'attribution des nombres quantiques. Cette étude faisant suite à la méthode que nous avons mise au point dans la première partie, nous nous trouvons en présence d'un ensemble cohérent, susceptible d'utilisation systématique. Nous allons tester l'ensemble des méthodes exposées sur un système bien déterminé. Nous avons choisi la bande (9-28) de P_2 [16] pour vérifier la validité de nos calculs (voir tableau XV), et la bande 4-11 de CO [12].

I - BANDE 4-11 DE CO [12]

Nous avons déjà étudié cette bande dans le chapitre précédent. Nous en avons déduit une valeur moyenne de $B'+B'' = 3.24 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur

nous avait permis de définir avec précision les nombres quantiques m relatifs à chacune des raies des deux branches (P) et (R) (voir tableau XVI). Nous n'avions pas étudié la branche (Q) de cette bande puisque nous voulions alors résoudre le problème de la distribution des raies R par rapport aux raies P.

Nous nous proposons maintenant de montrer comment un calcul direct de ν_H permet d'avoir de bons renseignements sur la nature des branches en présence.

1°) Calcul de $B'-B''$

Nous disposons de 20 raies $R(m)$, de 19 raies $P(m)$ et de 20 raies $Q(m)$ (ces raies ne figurant pas dans le tableau).

Nous utiliserons toujours la relation $B'-B'' = \frac{\nu(m_0+2h)-2\nu(m_0+h)+\nu(m_0)}{2h^2}$

TABLEAU XIII

$\nu(m_0)$		$B'-B''$
R(2)	48.340,94	- 0.219
R(11)	344,02	
R(20)	311,67	
P(-2)	48.328,58	- 0.213
P(-11)	272,80	
P(-20)	182,51	
Q(2)	48.333,95	- 0.219
Q(11)	306,18	
Q(20)	242,79	

Valeur théorique : $B'-B'' = -0.218 \text{ cm}^{-1}$

Valeur moyenne : $B'-B'' = -0.217 \text{ cm}^{-1}$

Les trois valeurs que nous venons de déterminer sont très proches du résultat exact et montrent l'intérêt d'une telle formule.

Nous allons maintenant calculer les ν_H des trois branches P, R et Q.

2°) Calcul de ν_H

La valeur expérimentale de ν_H est égale à 48347.17 cm^{-1} (valeur déduite de la branche R).

TABLEAU XIV

$\nu(m_o)$		h	ν_H
P(-2)	48.328,58	18	48.348,72
R(8)	347,17	13	347,28
Q(1)	335,00	19	335,60

L'examen des résultats obtenus montre que deux des branches convergent vers une limite commune située vers 48348 cm^{-1} environ. Nous pouvons affirmer que ces deux branches sont de nature R et P.

La troisième branche converge vers 48335 cm^{-1} . Il s'agit donc certainement de la branche Q. Nous avons vu que $(\nu_H)_Q - \nu_o = - \left(\frac{B' - B''}{4} \right)$, soit sensiblement $(\nu_H)_Q = \nu_o$. La valeur obtenue confirme bien la validité de nos formules, puisque la valeur ν_o théorique est égale à $48\ 335.36 \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats obtenus jusqu'à présent nous permettent donc de conclure (figure 17) :

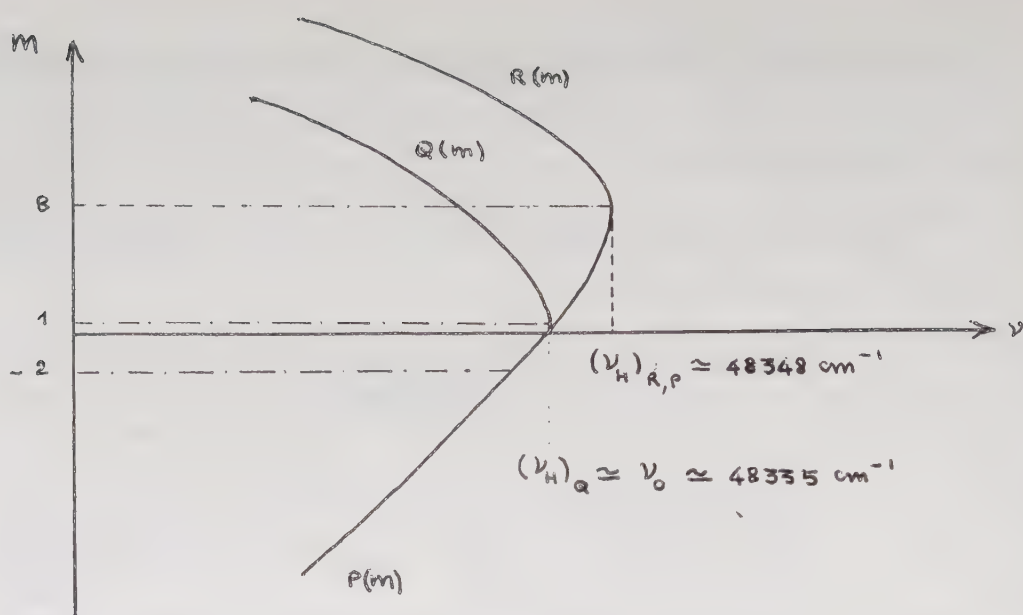


Figure 17

Puisque ν_0 est connu, grâce à la présence d'une branche Q, nous pouvons aisément déterminer les nombres quantiques et $B'+B''$.

Notons que les valeurs de m sont indiquées sur le schéma établi ci-dessus, mais qu'elles n'interviennent à aucun moment dans nos calculs.

3°) Calcul des nombres quantiques et de $B'+B''$

Nous avons deux possibilités suivant que l'on effectue les calculs à partir de 1 ou 2 branches.

a) Calcul direct à partir des branches R et P

Nous avons déjà établi, dans le tableau XVI du chapitre précédent, les résultats qui nous permettent d'attribuer sans ambiguïté les nombres quantiques m aux raies P et R. Nous avons pu ainsi établir :

$$P(J=2) = 48\,328.58 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad R(J=1) = 48\,340.94 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur $(B'+B'')$ moyen était alors égale à $3,24 \text{ cm}^{-1}$.

Nous obtenons ainsi une première série de valeurs :

$$\begin{aligned} B' - B'' &= - 0.217 \text{ cm}^{-1} \\ B' + B'' &= 3.24 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_0 &= 48\,335.6 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_H &= 48\,348 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La formule de contrôle (31) donne $\nu_0 = 48.335,06$ avec $P(5)$, $P(10)$ et $P(20)$.

b) Calcul direct des nombres quantiques à partir d'une seule branche.

Branche P(m) : Puisque ν_0 et $(B' - B'')$ sont connus, nous pouvons calculer directement les valeurs de m à l'aide de la formule (25).

Pour la raie $R(m) = 48\,328.58$ par exemple, avec $h = 18$, nous obtenons $J = 1.9$, ce qui est conforme aux résultats théoriques ($J=2$).

Branche R(m) : Pour la raie $R(m) = 48\,340.94$, avec $h = 19$, nous obtenons $m = 2.13 \# 2$, soit $J = 1$, valeur exacte.

Les nombres quantiques sont bien déterminés. Connaissant alors $B' - B''$, m , ν_H et ν_0 , on peut en déduire facilement $B' + B''$ par les moyens classiques.

II - BANDE 9-28 DE P_2 [16]

Cet exemple est particulièrement intéressant, car il met en jeu des constantes de rotation peu élevées, donc délicates à déterminer par les procédés classiques.

Nous avons pu déterminer les nombres quantiques m à partir des formules (20) et (22), précisant ainsi le tableau (P_i ; R_j). Nous n'effectuerons les calculs de constantes que sur la branche P avec l'équation générale (23) que nous avons établie :

$$\nu(m) = \underbrace{\left[\nu(m_0) + m_0 \left[h(B' - B'') - \frac{\Delta\nu(m_0)}{h} \right] + m_0^2 (B' - B'') \right]}_{\nu_0} + \underbrace{m \left[\frac{\Delta\nu(m_0)}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'') \right] + m^2 (B' - B'')}_{B' + B''} \quad (23)$$

Les constantes indiquées par Marais sont :

$$B' - B'' = - 0.036$$

$$B' + B'' = 0.488$$

$$\nu_H = 30\,963.60 \text{ cm}^{-1}$$

1°) Calcul de $B' - B''$, $B' + B''$, ν_0

Nous avons effectué nos calculs à partir de :

$$P(13) = 30\,950.30 \text{ cm}^{-1}$$

$$P(33) = 30\,911.77 \text{ cm}^{-1}$$

$$P(53) = 30\,848.02 \text{ cm}^{-1}$$

Le pas h est égal à -20 , et $m_0 = -J_0 = -13$.

Remarque : Attirons à nouveau l'attention sur le fait que h doit être compté négativement si l'on effectue les calculs à partir de $m_0 < 0$ (Branche P).

Si l'on compte $m_0 > 0$, il faudra prendre $h > 0$, mais dans ce cas, le coefficient de m sera négatif.

D'une façon générale, nous aurons ainsi un moyen d'identification de branches. Si m_0 et h sont comptés positivement, le signe du terme $\frac{\Delta\nu(m_0)}{h} - (2m_0 + h)(B' - B'')$ renseigne sur la nature de la branche.

Suivant que l'on obtienne un signe $+$ ou $-$, on aura une branche R ou P.

$$a) \underline{B' - B''}: B' - B'' = \frac{P(53) - 2P(33) + P(13)}{800} = - 0.0315 \text{ cm}^{-1} \pm 0.0002$$

$$b) \underline{B' + B''}: B' + B'' = \frac{P(33) - P(13)}{20} - 46(B' - B'') = - 0.477 \pm 0.015$$

Le signe $-$ confirme bien la nature P de la branche.

$$c) \underline{\nu_0}: \nu_0 = P(13) + 13 \left[20(B' - B'') - \frac{P(33) - P(13)}{20} \right] + 169(B' - B'') = 30\,961.8 \text{ cm}^{-1}$$

Nous pouvons donc écrire : $P(J) = 30\,961.8 - 0.477 J + 0.0315 J^2$.

Le tableau XV rassemble les résultats obtenus par cette relation : ceux-ci sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

2°) Calcul de ν_H

Soit $P(13) = 30\,950.30$ et $P(53) = 30\,848.02\text{ cm}^{-1}$, avec $h = 40$.
 $B'-B'' = 0.0315\text{ cm}^{-1}$.

On trouve ainsi $(\nu_H)_P = 30\,963.7\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur ne diffère que de 0.1 cm^{-1} de la valeur théorique.

TABLEAU XV

BANDE (9-28) DE P_2
 $\nu_H = 30\ 963.6\ \text{cm}^{-1}$

$B'-B'' = -0.0315$
 $B'+B'' = 0.4775$
 $\nu_0 = 30\ 961.8$

Branche P

J	ν expérimental	ν calculé	Ecart ($\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$)
<u>13</u>	30 950.30	30 950.30	0
14	48.96	48.94	0.02
15	47.56	47.55	0.01
16	46.09	46.09	0
17	44.58	44.58	0
18	43.01	42.99	0.02
19	41.37	41.38	- 0.01
20	39.67	39.65	0.02
21	37.86	37.88	- 0.02
22	36.04	36.05	- 0.01
23	34.16	34.15	0.01
24	32.19	32.19	0
25	30.19	30.17	0.02
26	28.13	28.09	0.04
27	25.95	25.94	0.01
28	23.75	23.73	0.02
29	21.49	21.46	0.03
30	19.16	19.12	0.04
31	16.76	16.73	0.03
32	14.31	14.26	0.05
<u>33</u>	<u>11.77</u>	11.77	0
34	09.19	09.15	0.04
35	06.54	06.50	0.04
36	03.82	03.78	0.04
37	01.06	01.01	0.05

Bande 9-28 de P₂ (suite)

J	ν expérimental	ν calculé	Ecart ($\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$)
38	898.21	898.16	0.05
39	95.30	95.27	0.03
40	92.36	92.30	0.06
41	89.33	89.27	0.06
42	86.23	86.18	0.05
43	83.09	83.03	0.06
44	79.86	79.80	0.06
45	76.58	76.55	0.03
46	73.24	73.18	0.06
47	69.81	69.77	0.04
48.	66.42	66.43	= 0.01
49	62.82	62.77	0.05
50	59.21	59.17	0.04
51	55.55	55.52	0.03
52	51.83	51.79	0.04
<u>53</u>	<u>48.02</u>	48.02	0
54	44.18	44.16	0.02
55	40.25	40.25	0
56	36.25	36.28	= 0.03
57	32.18	32.24	= 0.06

III - BANDE O-O DU SYSTEME A DE AlAu [17]

1°) Calcul de B'-B''

Nous terminerons nos applications avec un calcul de B'-B'' particulièrement délicat en raison de son ordre de grandeur extrêmement faible.

J. Ruamps a démontré que l'on pouvait déterminer B'-B'' en traçant la courbe $\sqrt{|\nu - \nu_H|} = f(x)$, où x est un nombre entier courant arbitraire, en progression de une unité quand on passe d'une raie de la branche à la suivante.

Les branches de ce système étant particulièrement développées, l'incertitude $\frac{2\delta\nu}{h^2}$ obtenue est très faible et permet la plus grande précision.

Dans le cas du système A de rotation de AlAu (Bande O-O), Ruamps a pu déterminer B'-B'' avec une précision estimée à 1 %, avec B'-B'' = 0.0066 (calcul effectué à partir de la courbe $\sqrt{|\nu - \nu_H|} = f(x)$).

Pour calculer B'-B'' par notre méthode, nous avons pris :

$$P(J) = 16\,277.07 \text{ cm}^{-1}$$

$$P(J+50) = 16\,306.73$$

$$P(J+100) = 16\,367.46, \text{ avec un pas } h = 50.$$

Nous obtenons ainsi aisément :

$$B'-B'' = \frac{P(J+100) - 2P(J+50) + P(J)}{2 \cdot (50)^2} = 0.0062.$$

L'erreur commise dans ce calcul est alors égale à $\frac{2\delta\nu}{2500} \simeq \frac{0.4}{10.000}$

2°) Calcul de ν_H

Nous effectuons le calcul à partir de $P(J) = 16\,277.07$ et $P(J+h) = 16\,367.46$, avec $h = 100$; avec la valeur $B'-B'' = 0.00621$, nous obtenons : $(\nu_H)_P = 16\,273.93 \text{ cm}^{-1}$, au lieu de $16\,274.19$ indiqué par l'auteur.

A partir de $R(J) = 16\,277.07$ et $R(J+100) = 16\,368.47 \text{ cm}^{-1}$, on obtient de la même façon : $(\nu_H)_R = 16\,273.7 \text{ cm}^{-1}$.

D - CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE : METHODE GENERALE DE CALCUL

a) Nous avons établi jusqu'à présent une nouvelle expression analytique de $v(m)$, déduite d'une formule d'interpolation de Newton.

Nous en avons déduit d'une manière unique :

- la valeur du terme de rotation : $B' - B'' = \frac{\Delta^2 v(m_0)}{2h^2}$

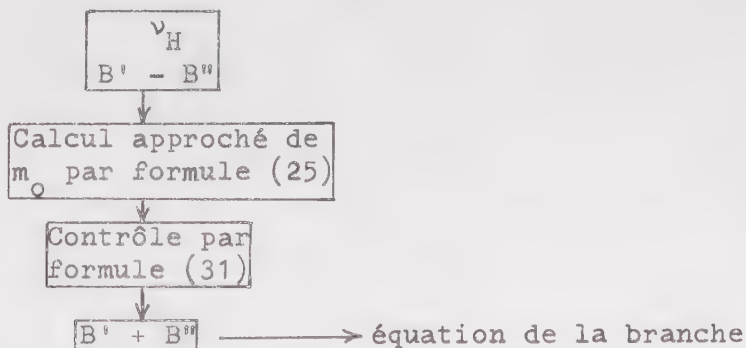
- la valeur de $v_H = v(m_0) + \frac{\Delta v(m_0)}{2} \left[1 - \frac{\Delta v(m_0)}{2h^2(B' - B'')} \right] - \frac{h^2}{4} (B' - B'')$.

b) Nous avons ensuite exprimé les valeurs possibles de v_0 et $B' + B''$ en fonction du nombre quantique m_0 attribué à la raie $v(m)$ initiale. Ces valeurs possibles sont calculées en fonction de $(B' - B'')$, $\Delta v(m_0)$, h et m_0 .

Nous avons pu établir une expression de m_0 quand l'ordre de grandeur de v_0 est connu. Cette valeur calculée par la formule (25) est contrôlée par la relation :

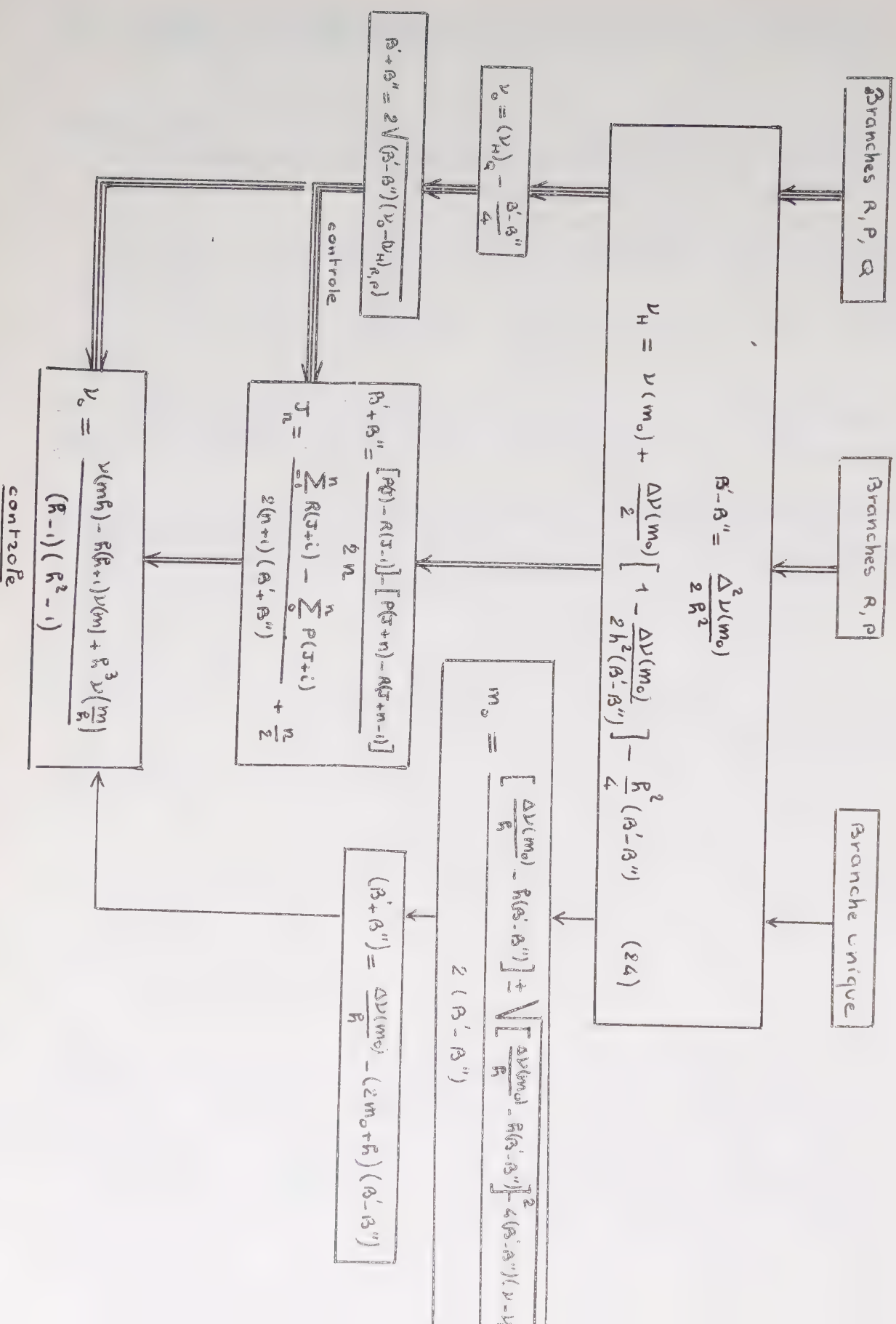
$$v_0 = \frac{v(mh) - h(h+1)v(m) + h^3 v\left(\frac{m}{h}\right)}{(h-1)(h^2 - 1)}$$

Si les valeurs obtenues sont cohérentes, on peut en déduire $B' + B''$ par $(v_H)_{P,R} - v_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')}$ ou par l'expression de $(B' + B'')$ calculée par la formule de Newton.



c) Si les branches R et P sont connues, on peut également appliquer les résultats obtenus au chapitre précédent pour déterminer $B' + B''$ et les valeurs de m . Nous sommes donc en mesure d'établir une nouvelle méthode générale d'étude des structures de rotation des spectres électroniques des molécules diatomiques (figure 18).

calcul des constantes de rotation
détermination des nombres quantiques



CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu élaborer un nouveau processus d'analyse appliqué aux structures de rotation des spectres électroniques de molécules diatomiques.

Nous avons établi, dans la première partie, une méthode efficace et rapide permettant d'obtenir directement et sans hypothèse d'aucune sorte les branches composantes du spectre étudié. Nous avons également signalé un autre procédé possible de dépouillement basé sur la méthode des moindres carrés.

La seconde partie nous a permis de préciser un certain nombre de relations utiles pour la détermination des constantes moléculaires. Nous avons mis en évidence l'intérêt d'un calcul direct de $B' - B''$ et de v_H ; la détermination de l'arête permettant souvent de résoudre des problèmes d'identification de branches.

Nos méthodes, essentiellement tributaires des valeurs de l'incertitude, verront croître leur champ d'application avec l'amélioration des techniques expérimentales et l'augmentation du pouvoir de résolution des spectrographes. Les formules établies pourront alors être systématiquement utilisées en raison de leur commodité d'emploi.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G. HERZBERG - Spectra of diatomic molecules. 1961, p.168.
- (2) G. HERZBERG - Loc. cit., p.169.
- (3) A. KORGANOFF - Eléments de calcul numérique. 1962, p.128.
- (4) J. d'INCAN - Thèse Doctorat ès Sciences. LYON, 1959.
- (5) J. PHILLIPS - Astrophys. Jl. 130, 1959, p.308.
- (6) H. MINEUR - Techniques de calcul numérique. 1952, p.454.
- (7) H. MINEUR - Loc. cit., p.453.
- (8) H. MINEUR - Méthode des moindres carrés. 1938, fasc.II.
- (9) G. HERZBERG - Loc. cit., p.177.
- (10) C.F. MEYER et A.A. LEVIN - Phys. Rev. 34, 1929, p.44.
- (11) H.S. UHLER et R.A. PATTERSON - Astrophys. Jl. 42, 1915, p.434.
- (12) L. GERO - Z. Physik 99, 1936, p.52.
- (13) J.E. ROSENTHAL et F.A. JENKINS - Phys. Rev. 33, 1929, p.163.
- (14) W.F. COLBY - Phys. Rev. 34, 1929, p.44.
- (15) A. KORGANOFF - Loc. cit., p.137.
- (16) E.J. MARAIS - Phys. Rev. 70, n^{os} 7 et 8, 1946, p.499.
- (17) J. RUAMPS - Thèse Doctorat ès Sciences. LILLE, 1957.

Vu :

Les membres du Jury :

MM. J. JANIN

A. LAFORGUE

J. d'INCAN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 21 octobre 1965.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

